Beitrag zur Kenntnis der Formazylazobenzole

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Jozsef Borko

aus Mohora (Ungarn)

Stuttgart 1967

Druck: PAUL JLLG Photo-Offsetdruck, Stuttgart

Beitrag zur Kenntnis der Formazylazobenzole

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Jozsef Borko

aus Mohora (Ungarn)

Stuttgart 1967

Druck: PAUL JLLG Photo-Offsetdruck, Stuttgart

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren Dr.R.Wizinger

und Dr.S.Fallab

Basel,den 2.Mai 1967

Prof.Dr.H.Huber

Dekan.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Meinen lieben Eltern

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. R. Wizinger,

danke ich für die vielen
Anregungen sowie für das
grosse Interesse, welches
er meiner Arbeit entge-
genbrachte.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Theoretischer Teil	1-56
Allgemeiner Teil	
Nomenklatur der Formazane	1
Nomenklatur der Tetrazoliumsalze	2
Darstellungsmethoden für Formazane und Tetrazoliumsalze	2- 3
Tautomerieverhältnisse bei Formazanen	3- 4
Ueberblick über die bisher bekannten Formazankomplexe	4- 8
Formazankomplexe mit isolierten Ringsystemen	9-10
Komplexe mit zwei orthokondensierten Ringsystemen	10-14
Tricyclische Formazankomplexe	14-16
Verhalten und Stabilität der Formazane bzw. deren Komplexe gegen Oxydation	17-20
Spezieller Teil	
Kupfer-, Nickel- & Kobalt-Komplexe des Formazylazobenzols	21-31
Kupfer- & Nickel-Komplexe der Formazylcarbonsäure	32-37
Substituierte Formazylazobenzole	38-53
1,5-Diphenyl-3-(o-methoxyphenylazo)-formazan	39
1,5-Diphenyl-3-(o-carboxyphenylazo)-formazan und dessen Komplexe	41
1,5-Di-(p-äthoxyphenyl)-3-(o-methoxyphenylazo)-formazan	51
1,5-Di-(p-äthoxyphenyl)-3-(o-carboxyphenylazo)-formazan	52
1,5-Di-(o-carboxyphenyl)-3-carbonsäureformazan	54
Zusammenfassung	57-59
Experimenteller Teil	60-83
Literaturverzeichnis	84-85

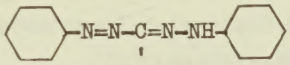
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546022_0033

Theoretischer Teil

H. von Pechmann (1) und E. Bamberger (2) haben gleichzeitig und unabhängig voneinander die Farbstoffklasse der Formazyle im Jahre 1891 entdeckt.

Als Formazyl bezeichnet man die Gruppe



wobei sich am C-Atom in der Mesostellung ein grundsätzlich beliebiger, einwertiger Rest befinden kann, z.B. -H, $-C_6H_5$, $-COCH_3$, $-N=N-C_6H_5$. Man spricht dann von Formazylwasserstoff, Formazylbenzol, Formazylmethylketon, Formazylazobenzol usw.

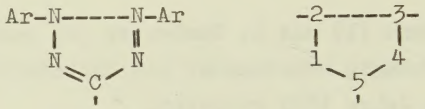
Da auf diese Weise nicht alle Verbindungen mit der typischen Gruppe -N=N-C=N-NH- eindeutig benannt werden können, z.B. solche mit anderen Endgliedern als der Phenylgruppe, besteht noch eine zweite Nomenklatur, die von einem hypothetischen Grundkörper

$$\underset{1\ 2\ 3\ 4\ 5}{HN=N-CH=N-NH_2}$$

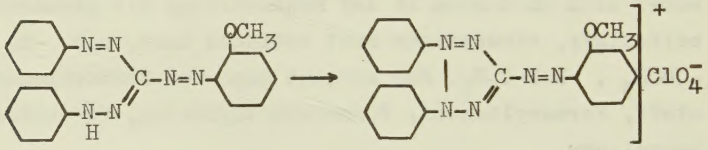
ausgeht, der "Formazan" genannt wird (3), (4).

Die Numerierung erfolgt dabei wie angegeben so, dass der meso-Kohlenstoff mit 3, die beiden Endstickstoffatome mit 1 und 5 bezeichnet werden. Manchmal werden auch die Stellung 3 mit C und die Stellungen 1 und 5 mit N und N' gekennzeichnet. Das Formazylazobenzol wird nach dieser vereinfachten Nomenklatur als 1,5-Diphenyl-3-phenylazo-formazan bezeichnet. Es hängt von der Art der Substitution ab, welche der beiden Nomenklaturen im einzelnen praktischer ist.

Bei den durch Oxydation aus den Formazanen entstehenden Tetrazoliumsalzen wird die bei Heterocyclen übliche Numerierung angewendet:



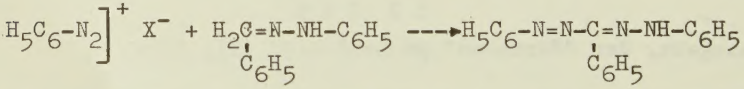
Nach dieser Numerierung wird man das dem 1,5-Diphenyl-3-(o-methoxyphenylazo)-formazan entsprechende Tetrazoliumperchlorat als 2,3-Diphenyl-5-(o-methoxyphenylazo)-tetrazoliumperchlorat bezeichnen:



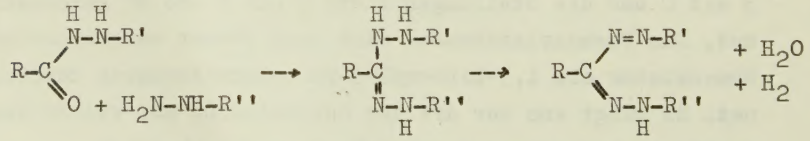
(Imoniumgrenzformel)

Die beiden meist angewandten Darstellungsmöglichkeiten sind:

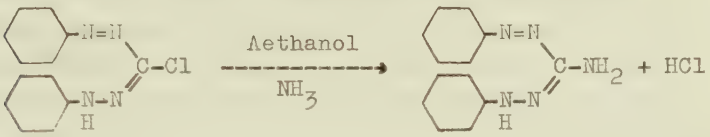
Die Kupplung von Diazoniumsalzen mit Aldehydphenylhydrazonen oder mit Verbindungen, welche eine aktive Methyl- oder Methylengruppe tragen, z.B.



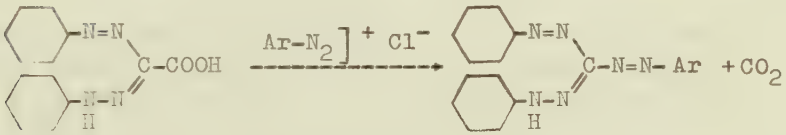
Bei der Umsetzung von Säurephenylhydraziden mit Phenylhydrazin bilden sich über die Stufe der unbeständigen Hydrazidine die Formazane:



Eine dritte Darstellungsmethode ist das Ersetzen der mesoständigen -H, -Cl, -Br, -COOH durch sowohl nukleophil als auch elektrophil angreifenden Substituenten, z.B.



oder

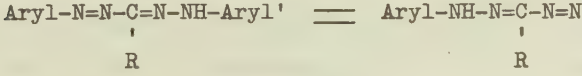


Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden lediglich die zwei letzteren Methoden angewandt.

Bei der Darstellung von Tetrazoliumsalzen hat man bis jetzt folgende Oxydationsmittel verwendet: Nitrose Gase, Quecksilberoxyd, Isoamylnitrit, Halogenamide wie z.B. N-Bromsuccimid, Bleitetraacetat. Stärkere Oxydationsmittel als die hier angeführten, führen zu einer völligen Zersetzung des Formazanmoleküls.

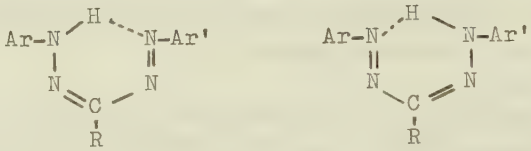
Zu Beginn der Erforschung der Formazane interessierten vor allem die Tautomerieverhältnisse. In den Formazanen ist das Wasserstoffatom der NH-Gruppe durch Metall ersetzbar. So bildet der Formazylwasserstoff mit alkoholischer Kalilauge ein dunkelrotes Kaliumsalz. Von verschiedenen Formazanen sind auch intensivfarbige Silber- und Kupfersalze beschrieben worden. (5)

Entsprechend dieser leichten Beweglichkeit des Wasserstoffs wäre an eine Tautomerie im Sinne der Formel



zu denken. Wenn die beiden Arylreste identisch sind, sind es natürlich auch die beiden tautomeren Formen. Sind aber die beiden Arylreste verschieden, so lassen sich formal zwei verschiedene Strukturbilder entwerfen. Trotz jahrelanger, eifriger Bemühungen hat sich eine solche Isomerie nie nachweisen lassen. Schliesslich erlahmte das Interesse der Forscher an diesem Gebiet. Von etwa 1910 ab erschienen kaum mehr Veröffentlichungen. Die Formazane gerieten weitgehend in Vergessenheit.

Nach dem gegenwärtigen Stand der Erkenntnisse, ist dieser negative Befund verständlich. Der Wasserstoff steht nämlich beiden Stickstoffatomen an den Enden der Kette so nahe, dass sich eine Wasserstoffbrücke bilden kann:



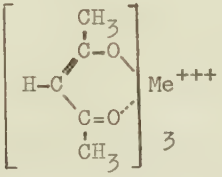
Selbst wenn der Wasserstoff sich nicht gleichzeitig dauernd in Verbindungssphäre beider N-Atome befindet, so kann doch der Uebergang der einen Form in die andere so leicht erfolgen, dass niemals nur eine tautomere Form vorliegt.

Von 1941 ab wurde das Formazangebiet zunächst von zwei Forschergruppen unabhängig voneinander und unter verschiedenen Gesichtspunkten erneut bearbeitet. Es setzte bald eine lebhafte Entwicklung ein, die heute noch andauert.

R. Kuhn und D. Jerchel (6) (7) in Heidelberg erforschten das Gebiet der Tetrazoliumsalze und deren Verwendung als Reduktionsindikatoren, insbesondere für biologische Prozesse.

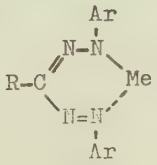
Etwa gleichzeitig mit R. Kuhn begann R. Wizinger mit seinen Mitarbeitern (8) (9) (10) das Formazangebiet unter komplex-

chemischen Gesichtspunkten zu bearbeiten. Die Grundgedanken, die R. Wizinger zu seinen neuartigen Formazankomplexen führten, seien kurz dargelegt: Verbindungen mit Wasserstoffbrücken sind, grundsätzlich wenigstens, zur Bildung cyclischer Metallkomplexe befähigt. Das klassische Beispiel ist das Acetylaceton, welches recht beständige innere Komplexe bildet. Mit dreiwertigen Metallen mit Koordinationszahl 6 z.B.: Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, entstehen Komplexe des Typus:

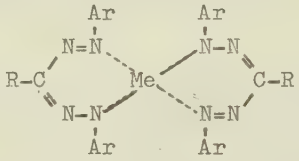


Es liess sich voraussehen, dass auch die Formazanverbindungen zur Bildung analoger innerer Komplexe befähigt sein müssten, denn die Formazane zeigen in ihrer Struktur eine grosse Aehnlichkeit mit den Enolformen von 1,3-Dicarbonylverbindungen. An die Stelle der Carbonylgruppe tritt die Azogruppe und an die Stelle der an eine Aethylengruppe gebundenen enolischen Hydroxygruppe tritt die an eine Azomethingruppe gebundene Phenylaminogruppe:

Mit komplexbildenden Metallen sollten sich cyclische Komplexsalze bilden wie bei Acetylaceton:

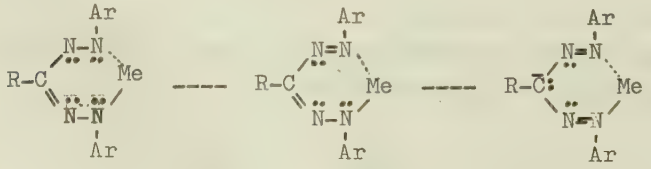


Hierbei soll Me ein Aequivalent komplexbildendes Metall bedeuten. Bei einwertigen Metallen, welche die Koordinationszahl 2 betätigen können, wie z.B. Silber, würden monocyclische innere Komplexsalze entstehen. Bei zweiwertigen Metallen mit Koordinationszahl 4 würden bicyclische Komplexe sich bilden, wobei die beiden Ringsysteme nur das Metall gemeinsam haben würden:



Derartige Komplexe bezeichnet man bekanntlich als Komplexe mit isolierten Ringsystemen. Bei zweiwertigen Metallen mit ebener Anordnung der vier Liganden, wie z.B. Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pt^{2+}, würden die beiden Ringe wenn möglich in einer Ebene liegen. Bei Formazylkomplexen müssten allerdings die endständigen Phenylgruppen aus sterischen Gründen etwas aus der Ebene gedreht werden oder aber die beiden Komplexringsysteme müssten gegeneinander geneigt sein. Bei Metallen mit tetraädrischer Anordnung der Liganden würden die beiden Ringebenen senkrecht zueinander stehen.

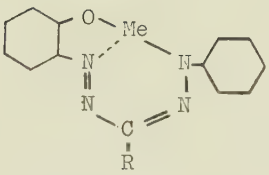
Auch in diesen cyclischen Metallkomplexen stellt sich Mesomerie zwischen verschiedenen Extremzuständen ein. Die wichtigsten Grenzformen seien in Elektronenschreibweise hier angegeben, wobei wir der Einfachheit halber nur 1 Ringsystem zeichnen:

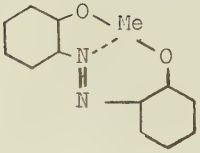


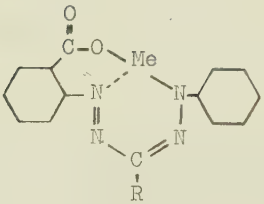
Das Ringsystem wird durch Abgabe von Resonanzenergie stabilisiert. Die Komplexbildung des Metallions mit der Azogruppe hat eine Polarisierung derselben zur Folge, wobei Annäherung an den Azenium-Zustand eintritt. Dies muss eine starke Farbvertiefung zur Folge haben. Auf den Farbton hat ausserdem die Natur des Metallions einen starken Einfluss. Dieser Einfluss ist heute noch nicht restlos deutbar, doch spielt fraglos die Deformierbarkeit der Elektronenhülle eine grosse Rolle. Je grösser die Deformationswirkung ist, umso langwelligere Absorptionsmaxima treten auf. (11)

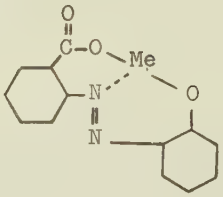
R. Wizinger und Mitarbeiter haben sich zunächst nicht mit den Komplexen mit isolierten Ringsystemen befasst, weil sie erwarteten, dass dieselben verhältnismässig säureempfindlich sein müssten, sodass sie als praktisch brauchbare Farbstoffe kaum in Frage kommen dürften.

R. Wizinger nahm an, dass bei Einführung einer Hydroxy- oder Carboxy-Gruppe in ortho-Stellung zur Formazangruppe sich bicyclische Komplexe würden bilden können, wobei der Formazankörper 3 Koordinationsstellen am Metall besetzen würde, wie dies auch die o,o'-Dihydroxy- und o-Hydroxy-o'-carboxy-azokörper tun. Wie bei den Komplexen aus o,o'-Dihydroxy-azofarbstoffen würden auch bei denjenigen aus o-Hydroxyformazylverbindungen das Metall gleichzeitig in ein fünfgliedriges und ein sechsgliedriges Ringsystem eingebaut sein. Bei den Komplexen aus o-Carboxyformazylverbindungen sollte das Metall gleichzeitig zwei Sechsringen angehören, wie bei den Komplexen von o-Hydroxy-o'-carboxy-azofarbstoffen. In den folgenden Formelbildern sind die von R. Wizinger erwarteten Konstitutionsformeln der Formazylkomplexe mit zweiwertigen Metallen denjenigen der Azoreihe gegenübergestellt:

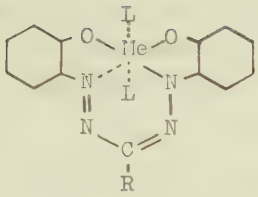


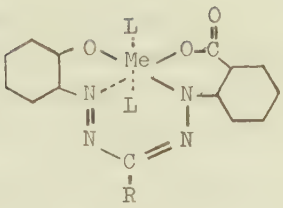


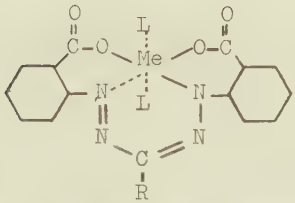




Die Voraussagen von R. Wizinger wurden durch das Experiment bestätigt. Er ging noch einen Schritt weiter. Er nahm an, dass bei Anbringen einer zweiten Komplex-bildenden Gruppe in o'-Stellung zur Formazankette, also bei o,o'-Dihydroxyformazylen, bei o-Hydroxy-o'-carboxy- und bei o,o'-Dicarboxyformazylen mit dreiwertigen Metallen wie Co^{3+}, Cr^{3+}, mit KZ 6 sich tricyclische Komplexe bilden sollten. In diesen Komplexen würde der Formazylkörper vier Koordinationsstellen am Metall bebesetzen. Im Falle eines Dihydroxyformazyls wäre das Metall gleichzeitig in zwei Fünfringe und einen Sechsring eingebaut, im Falle eines o-Hydroxy-o'-carboxyformazyls in einen Fünfring und zwei Sechsringe und schliesslich im Falle der Dicarboxyformazyle in drei Sechsringe. Entsprechend dem oktaedrischen Aufbau der Kobalti- und Chromkomplexe würden die drei Ringsysteme mit dem ihnen gemeinsamen Metallatom in einer Ebene liegen, wobei die beiden Spitzen des Oktaeders durch andersartige Liganden wie z.B. Wasser, Ammoniak, Pyridin u.a.m. besetzt wären.



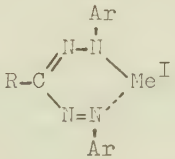




L=H_2O,NH_3,Pyridin u.a.

Auch diese Prognose hat ihre Bestätigung gefunden. Da das Formazyl in diesen Komplexen vier Koordinationsstellen besetzt, sind diese tricyclischen Komplexe ganz besonders säurebeständig. Wir wollen nun die einzelnen Klassen von Komplexen, also diejenigen mit isolierten Ringsystemen, diejenigen mit zwei orthokondensierten Ringsystemen und diejenigen mit drei orthokondensierten Ringsystemen besprechen.

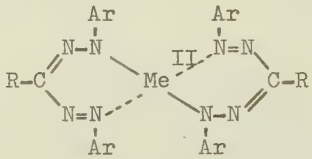
I. <u>Komplexe mit isolierten Ringsystemen</u>



Zu diesem Typ gehören die violetten bis schwarzen Silbersalze des Formazylmethylketons, des Formazylphenylketons und des Formazylazobenzols. Hierher gehören auch die in jüngster Zeit von B. Hirsch (12) (13) hergestellten Cu-(I)-Komplexsalze aus Formazanen, die

in der meso-Stellung $-COCH_3$, $-COOC_2H_5$ und $-COC_6H_5$ tragen. Der Kupfer-Ion betätigt hier Koordinationszahl 2. Auf die Bildungsweise dieser Cuprokomplexe werden wir an einer andern Stelle zurückkommen.

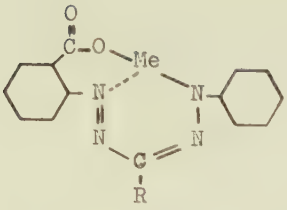
Bei zweiwertigen Metallen mit der Koordinationszahl 4 gehört das Metall zwei isolierten Ringsystemen an:

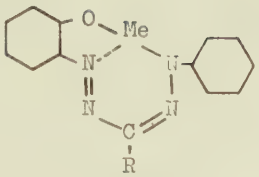


Von diesem Typus wurde schon auf Seite 6 kurz gesprochen. Erstmals isoliert wurden derartige Komplexe durch L. Hunter und C.B. Roberts (14) (15). Deshalb werden sie manchmal als "Hunter-Komplexe" bezeichnet. Hunter und Roberts stellten Komplexe des zweiwertigen Kupfers, Nickels und Kobalts dar. R. Wizinger und Zen Ruffinen (16) haben gezeigt, dass auch das zweiwertige Palladium Komplexe dieser Art zu bilden vermag. Auch B. Hirsch (17) berichtet über Komplexe des zweiwertigen Kupfers, Nickels und Kobalts. Er hat festgestellt, dass solche Formazane, die in meso-Stellung eine $-COCH_3$- oder $-COOC_2H_5$-Gruppe und in den N-ständigen Arylkernen in ortho-Stellung zur Formazangruppe eine Alkoxy- bzw. eine Nitrogruppe tragen, bicyclische Komplexe von "Hunter"-Typ bilden.

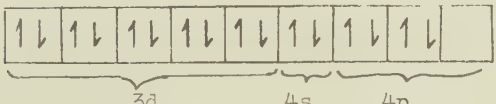
II. Komplexe mit zwei orthokondensierten Ringsystemen

Formazane, die in einem ihrer endständigen aromatischen Rest in ortho-Stellung zum Formazylskelett eine komplexbildende Gruppe wie die Hydroxyl- oder Carboxylgruppe tragen, bilden mit zweiwertigen Metallen wie Kupfer, Nickel, Palladium u.a.m. Metallkomplexe mit zwei orthokondensierten Ringsystemen:





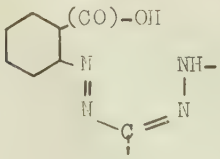
R. Wizinger und V. Biro (9) haben als erste solche Verbindungen hergestellt. Sie formulierten die Nickel- und Kupferkomplexe des o-Carboxyformazylbenzols und des o-Hydroxyformazylbenzols mit der Koordinationszahl 3. Diese ist ungewöhnlich. Eine physikalisch-chemische Untersuchung, die von F.Grün und W. Freiesleben (18) durchgeführt wurde, ergab in Bestätigung der Annahme von R. Wizinger und Mitarbeiter, dass in den Komplexen das Nickelatom tatsächlich Koordinationszahl 3 besitzt und somit koordinativ ungesättigt ist. Das Nickelatom hat in den Komplexen das magnetische Moment null. M. Kishita und Mitarbeiter (19) haben die Kupferkomplexe untersucht und sind zu dem selben Resultat gekommen. Die koordinative Lücke kann durch Liganden mit unbesetzten Elektronenpaaren wie Pyridin, Ammoniak, Piperidin, Wasser u.a.m. ausgefüllt werden. Die Neigung der Komplexe, auch die vierte Koordinationsstelle zu besetzen, wird durch Einführung starker Elektronenakzeptoren in die meso-Stellung bedeutend verstärkt. Bei Auffüllung der Koordinationslücke sind starke hypsochrome Effekte zu beobachten. In den Additionsprodukten mit Koordinationszahl 4 besitzt das Nickelatom die Magnetonzahl null. Nach den üblichen Vorstellungen entspricht das der folgenden Elektronenverteilung:

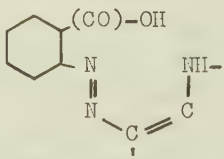


d.h. wir haben eine dsp^2-Hybridisierung und deshalb planare Anordnung der Liganden um das Nickelatom. Ein direkter Beweis (z.B. Röntgen-Untersuchungen) dieser Struktur fehlt bis jetzt. Dagegen zeigt ein Modell aus Atomkalotten, dass sie möglich ist.

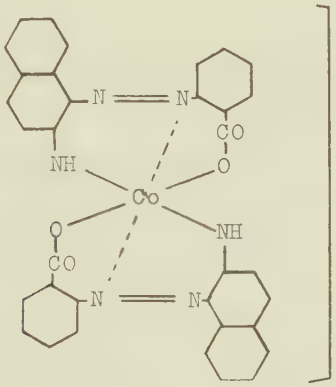
Ganz anders sind die Verhältnisse bei den Kobaltkomplexen. Während bei einfachen Formazanen ohne komplexbildende Gruppe in o-Stellung zur Formazankette bisher nur Hunter-Komplexe mit zweiwertigem Kobalt beobachtet worden sind, erhält man aus Formazanen mit einer o-ständigen komplexbildenden Gruppe stets Komplexe des dreiwertigen Kobalts und zwar auch bei Anwendung von Kobaltosalz. Es findet also dann Autoxydation statt.

Im Jahre 1963 fanden G. Schetty und seine Mitarbeiter (20), dass dreizähnige Formazane 1:2 Kobaltkomplexe ergeben, welche Salze einer einbasischen Säure darstellen. Die o-Hydroxyformazane bilden einen, die o-Carboxyformazane mehrere 1:2 Komplexe. Somit verhalten sich diese Formazane wie die o,o'-Dihydroxy-, o-Hydroxy-o'-carboxy-azofarbstoffe bzw. o-Carboxy-o'-amino- und o-Hydroxy-o'-amino-azofarbstoffe. O-Hydroxyformazane sind mit o-Hydroxy-o'-amino- und o=Carboxyformazane mit o-Carboxy-o'-amino-azofarbstoffen vergleichbar:

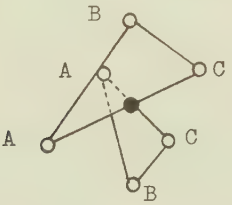




welche bei der Komplexbildung zwei Protonen (je Farbstoffmolekül) abspalten und 1:2 Komplexe bilden. Der Komplex ist dann einmal negative geladen (21), z.B.

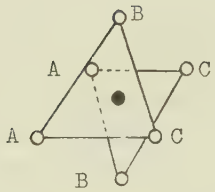


G. Schetty und Mitarbeiter (22) konnten ganz allgemein an dreizähnig metallisierbaren Diarylazo- und Diarylazomethin-Farbstoffen die Regel ableiten, dass diejenigen Systeme, die bei der Metallisierung annelierte fünf- und sechsgliedrige Ringe bilden, mit koordinativ sechswertigen Metallen 1:2 Komplexe ergeben, in welchen die beiden Farbstoffmoleküle senkrecht zueinander stehend, an das Metall koordiniert sind. (Drew-Pfitzner-Anordnung)



● = Metallatom
○ = Valenzstellen
∢ CAB = ∢ ACB = 45°
∢ CBA = 90°

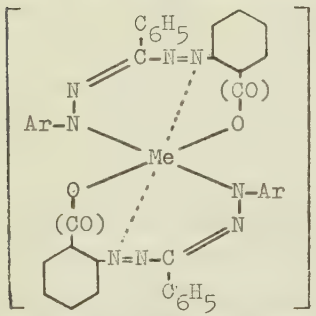
Entsprechende Azo- und Azomethinfarbstoffe, welche zwei Sechsringe ausbilden, koordinieren "sandwichartig" und geben daher die Möglichkeit der Bildung von Stereoisomeren:



● = Metallatom
○ = Valenzstellen
∢ CAB = ∢ CBA = ∢ ACB = 60°

Anordnung der Valenzstellen in Valenzoktaeder (perspektivische Darstellung).

In Uebereinstimmung mit diesen Ueberlegungen erhielten G. Schetty und Mitarbeiter, wie schon oben erwähnt wurde, Formazankomplexe von folgendem Typus:



Me = dreiwertiges, koordinativ 6-wertiges Metall

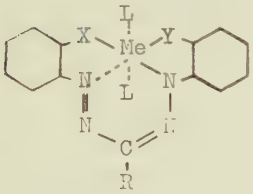
K^{1+} = einwertiges Kation

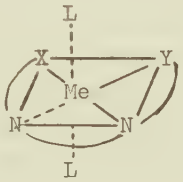
Bei 1:2 Kobaltkomplexen, in denen das Formazan unter Bildung annelierter Fünf- und Sechsringe koordiniert, konnte man keine Isomeren nachweisen, hingegen bei den unter Bildung zweier orthokondensierter Sechsringe koordinierenden Formazanen, die mit o-Carboxy-o'-hydroxy- bzw. -o'-amino-azofarbstoffen vergleichbar sind, fand man je zwei 1:2 Kobaltkomplexe, die sich ineinander überführen liessen, und somit als Stereoisomere anzusprechen sind. Die Isomere haben sehr verschiedene Lösungsfarben und entsprechend verschiedene Absorptionsspektren.

III. Tricyclische Komplexe

Formazane, die in ihren beiden endständigen aromatischen Resten in ortho-Stellung zur Formazankette, zur Komplexbildung fähige Gruppen tragen, bilden

tricyclische Komplexe folgender allgemeiner Struktur und sterischer Konfiguration:

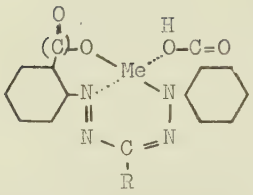




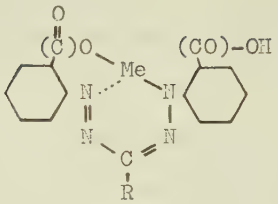
X = $-O^-$, $-COO^-$, $-NSO_2Ph$
Y = $-C^-$, $-COO^-$, $-NSO_2Ph$
L = Wasser, Pyridin, Ammoniak etc.
R = beliebiger einwertiger Rest
Me= dreiwertiges, koordinativ 6-wertiges Metall

In diesen Komplexen schliesst sich der koordinativ vierzähnige Formazanligand in der Weise um das Metallatom, dass sich die vier an das zentrale Metallatom gebundenen Metallatome des Formazanrestes an den vier Ecken eines Vierecks befinden. Die Liganden lagern sich dann oberhalb und unterhalb der Formazylebene an das Zentralatom an. Dieses liegt somit im Zentrum eines Oktaeders, an dessen vier Aequatorecken sich die koordinativ gebundenen Atome des Formazanrestes und an dessen oberer und unterer Spitze sich zwei andersartige Liganden befinden.

Bei den Kupfer- und Nickelkomplexen der vierzähnigen Formazane sind zwei Möglichkeiten denkbar. Es können sich entweder tricyclische Komplexe bilden unter Besetzung aller vier Koordinationsstellen des Metalls im Sinne von Formel A oder der Formazanrest besetzt nur drei Koordinationsstellen unter Bildung eines bicyclischen Komplexes im Sinne Formel B:



A



B

Die Verhältnisse sind noch nicht völlig abgeklärt. Formazyle mit zwei o,o'-Carboxygruppen bilden sehrwahrscheinlich bicyclische Nickelkomplexe mit koordinativ ungesättigtem Nickel. Diese Komplexe haben nämlich die gleiche Farbe (grün in verschiedenen Nuancen) wie diejenigen der Monocarboxyformazane und lagern Pyridin und andere basische Partikeln unter starker Farbaufhellung an. Bei tricyclischer Struktur müssten die Nickelkomplexe in etwa den Farbton der pyridinhaltigen Verbindungen aufweisen. Die Farbtöne der Nickelkomplexe der o,o'-Dihydroxyformazane sind braun bis stumpfviolett. Dies spricht für eine tricyclische Struktur oder aber für das Vorliegen eines Gemisches von bi- und tricyclischen Komplexen.

Tricyclische Formazankomplexe sind erstmals von R. Wizinger, V. Biro und H.R. von Tobel beschrieben worden. Die Komplexe stellen gegen Säuren und Basen sehr beständige und z.T. sehr klare Farbtöne aufweisende Farbstoffe dar, die eine gute Licht- und Waschechtheit besitzen. Sie finden Verwendung für die Färbung von Baumwolle, Wolle, Seide, Leder, Polyamid-, Polyester-, Polyaethylen-Fasern und Acetatplastik.

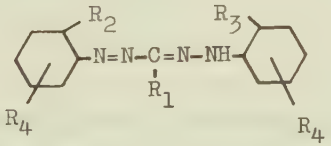
Verhalten und Stabilität der Formazane bzw. deren Komplexe gegen Oxydation

Formazane lassen sich unter spezifischen Oxydationsbedingungen zu Tetrazolium-Verbindungen cyclodehydrieren. Die vorhandenen Substituenten üben naturgemäss einen Einfluss auf die Oxydierbarkeit eines Formazans zum entsprechenden Tetrazoliumsalz aus bzw. umgekehrt auf die Reduzierbarkeit eines Tetrazoliumsalzes zum Formazan. E. Wedekind und L. Stauwe (23) haben 1898 die erste diesbezügliche Untersuchung durchgeführt. Sie prüften in erster Linie den Einfluss der mesoständigen Substituenten und fanden, dass die Oxydierbarkeit abnimmt in der Reihenfolge:

$-CN$, $-C_6H_5$, $-COOR$, $-COC_6H_5$, $-N=N-C_6H_5$, $-COCH_3$, $-CH_3$, $-COOH$, $-H$

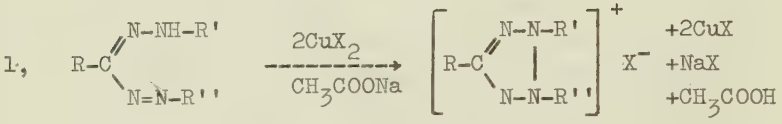
Die Ergebnisse der Untersuchungen dieser beiden Autoren haben nur halbquantitative Bedeutung. Sie bestimmten die bei halbstündiger Einwirkung von Amylnitril und Salzsäure erhaltenen Tetrazoliumsalze. Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Tetrazoliumsalzen als Bioindikatoren sind in neuerer Zeit quantitative Messungen über die Redoxpotentiale von Tetrazoliumsalzen in Abhängigkeit von der Natur, der mesoständigen und endständigen Substituenten durchgeführt worden. (24). Das Gebiet bedarf noch sehr des Ausbaues.

Hier sollen nur Oxydationsprozesse erörtert werden, die mit unserer Themastellung eng im Zusammenhang stehen: Wie schon auf Seite 10 kurz erwähnt wurde, bilden Formazane des Typus



wobei R_1 = $-COOC_2H_5$, $-COCH_3$, $-COC_6H_5$
R_2 = -H
R_3 = -H, -Hal
R_4 = -H, -Hal, Alkyl

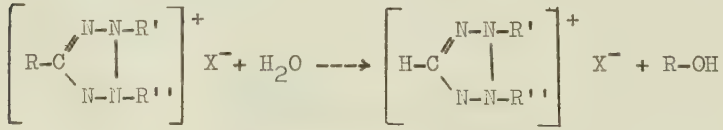
mit Cu^{2+}-Salzen 1:1 Komplexverbindungen des einwertigen Kupfers. B. Hirsch nimmt folgenden Reaktionsverlauf an:



(Azeniumgrenzformel)

Im ersten Schritt wird Cuprisalz durch einem Teil des Formazans zu Cuprosalz reduziert, wobei das Formazan zu Tetrazoliumsalz oxydiert wird. (Gleichung 1). Ein Teil des Cuprosalzes bildet dann mit einem zweiten Mol Formazan den 1:1 Komplex (Gleichung 2).

Das Tetrazoliumsalz mit der mesoständigen Gruppe R ist unbeständig und erleidet Säurespaltung:

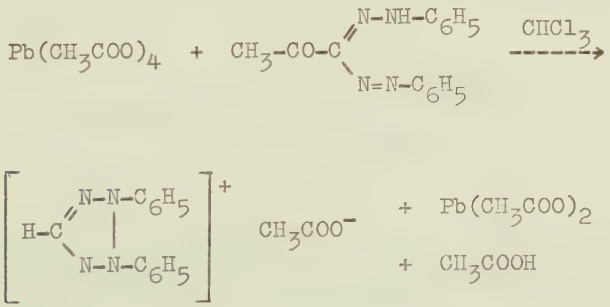


B. Hirsch nimmt an, dass diese Säurespaltung durch Kupfersalze katalysiert wird. In welcher Wertigkeitsstufe das Kupfer katalytisch wirken soll, könne einstweilen nicht

entschieden werden. Einen exakten Beweis für die katalytische Wirkung des Kupfers hat B. Hirsch aber nicht erbracht.

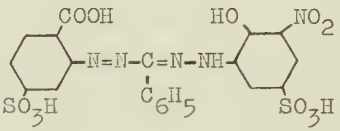
Die Tatsache, dass die meso-Acyl- bzw. -carbäthoxy-tetrazoliumsalze so leicht der Säurespaltung anheim fallen, zeigt, dass am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe starker Elektronenmangel herrscht. Dieser Elektronenmangel erklärt sich daraus, dass -wie stets in einer Carbonylgruppe- der doppeltgebundene Sauerstoff elektronensaugend wirkt und dass das Tetrazoliumion, an dessen Mesomerie der ausserordentlich stark azidifizierende Azeniumzustand mitbeteiligt ist, ebenfalls elektronensaugend wirkt.

B. Hirsch hat auch die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Formazane mit mesoständigen Acyl- und Carbäthoxygruppen untersucht. Die Reaktionen wurden in Chloroform durchgeführt. Er fand, dass hierbei die Formazane quantitativ in 2,3-Diphenyl-tetrazoliumsalze und Säuren überführt werden, z.B.

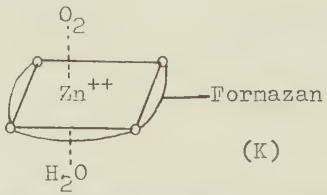


Bei den von B. Hirsch durchgeführten Reaktionen wirkten die höherwertigen Metallionen (Cu^{2+}, Pb^{4+}) als Oxydationsmittel. In neuerer Zeit sind von S. Fallab, H. Erlenmeyer und Mitarbeitern sehr interessante Fälle aufgefunden worden, bei denen Metallionen, die nicht selbst oxydierend wirken, die Autoxydation von Formazanen durch Luftsauerstoff begünstigen. (25) (26) (27).

Die genannten Autoren haben beobachtet, dass Formazane wie z.B.



in Gegenwart verschiedener Metallionen wie Zn^{2+}, Mn^{2+}, V^{3+}, Fe^{2+} rasch durch Luftsauerstoff zum entsprechenden Tetrazoliumsalz oxydiert werden. In verschiedenen Arbeiten wurde über den Mechanismus und die Kinetik dieser Autoxydationskatalyse berichtet. Es zeigte sich, dass Lösungen von Komplexverbindungen des Formazans mit den oben genannten Metallionen nur dann stabil bleiben, wenn die Lösungen durch Spülen mit N_2 vollständig von O_2 befreit worden sind. Da z.B. für den Zn^{2+} kein Redoxsystem anzunehmen ist, muss als oxydierender Partikel der O_2-Ligand wirken. Zn^{2+} vermittelt die Oxydation, indem es die beiden Partner Formazan und O_2 als Ligand bindet:

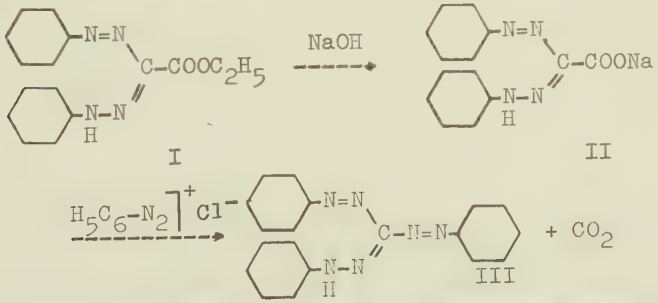


Das Metallion muss für die Katalyse der Autoxydation zwei Bedingungen erfüllen: 1. Die Bindung eines aktiven Mischkomplexes (K) mit O_2 muss begünstigt werden und 2. muss im Koordinationsverband ein Elektronentransport vom Ligand zu O_2 stattfinden können. In Lösungen von Cd^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}- und Cu^{2+}-Komplexen desselben Formazans lässt sich keine derartige Oxydation beobachten.

Ziel dieser Arbeit war der Ausbau des Gebiets der Formazylazobenzole. Zunächst sollten die Komplexe des Formazylazobenzols selbst etwas näher untersucht werden. Sodann sollte geprüft werden, ob die Methode der Darstellung des Formazylazobenzols aus Formazylcarbonsäure und Phenyldiazoniumsalz sich

leicht variieren lässt in der Weise, dass Formazylcarbonsäure und substituierte Formazylcarbonsäuren sich mit verschiedenen Diazoniumsalzen zu neuartigen Formazylazobenzolderivaten umsetzen lassen. Sollte dies der Fall sein, so wäre damit die Grundlage gegeben zu einer späteren Untersuchung mit technischer Zielsetzung. Durch Einführung komplexbildender Gruppen in o-Stellung zur Formazankette würden neue Komplexfarbstoffe zugänglich werden. Durch Einführung von Sulfogruppen in die endständigen Arylreste würden neue saure, vielleicht auch substantive Farbstoffe sich ergeben, wobei durch Einführung von Auxochromen in die endständigen Arylgruppen sich die Skala der Farbtöne verbreitern lassen würde.

Ausgehend von Formazylcarbonsäureäthylester (I) bzw. aus Formazylcarbonsäure (II), beide nach den von E. Bamberger und E.W. Wheelwright angegebenen Methoden dargestellt, synthetisierten wir als erstes das Formazylazobenzol (III) (28). Es wird dargestellt durch Kuppeln der berechneten Menge an diazotiertem Anilin mit Formazylcarbonsäure in verdünnter, wässriger Natronlauge:

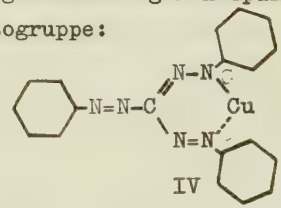


Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aethylalkohol erhält man schön ausgebildete, bronzeglänzende Blättchen, welche bei 161°C schmelzen.

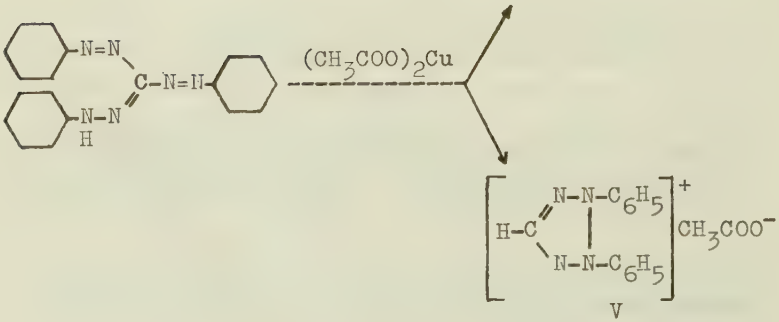
Bei Betrachtung der Absorptionskurve fällt auf, dass Formazylazobenzol im Spektralbereich zwischen 300 - 800 mμ

3 Maxima aufweist. In alkoholischer Lösung liegen die Absorptionsmaxima bei 337,406 und 455 mμ, in Benzollösung bei 344,397 und 472 mμ. Im Gegensatz hierzu weisen -nach Angaben von B. Hirsch- das Formazylmethylketon und der Formazylcarbonsäureäthylester sowie eine Reihe einfacher Derivate dieser beiden Substanzen im genannten Bereich nur 2 Maxima auf und zwar bei 300±5 und bei 450±10 mμ.

Der Kupferkomplex des Formazylazobenzols wurde hergestellt durch Versetzen der berechneten Mengen Formazylazobenzol (2 Aequivalent) und Kupfer-(II)-Acetat (1 Aequivalent) im Aethanol und 3-stündiges Erhitzen des Reaktionsgemisches. Statt des erwarteten Kupfer-II-Komplexes vom Hunter-Typ haben wir das Komplexsalz des Formazylazobenzols mit einwertigem Kupfer und daneben 2,3-Diphenyltetrazoliumsalz (V) erhalten. Ein Teil des Formazylazobenzols wirkt also reduzierend auf das zweiwertige Kupfer und wird dabei selbst zu Tetrazoliumsalz oxydiert unter gleichzeitiger Abspaltung der mesoständigen Phenylazogruppe:



IV



V

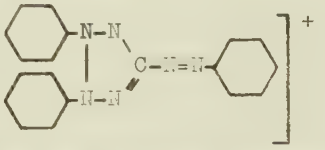
Formazylazobenzol (III) verhält sich also analog wie die Derivate des Formazylmethyl- und -phenylketons, Formazylcarbonsäureäthylesters. (s/Seite 18).

Auffallend ist die hohe Säurebeständigkeit des Komplexes. Er wird von kaltem und heissem Eisessig nicht aufgespalten. Die stumpfviolettrote Lösung im Pyridin weist zwei Maxima auf bei 405 und 476 mμ. Das Maximum bei 405 mμ ist nicht scharf ausgeprägt. Es hat mehr den Charakter einer Schulter auf dem aufsteigenden Ast zum Hauptmaximum von 476 mμ. Die Kurve ist ausserordentlich breit. Sie sinkt nach längeren Wellen langsam ab. Es ist durchaus möglich, dass im absteigenden Ast ein weiteres Maximum verborgen ist. Noch flacher ausgebildet ist die Absorptionskurve der stumpfvioletten Benzollösung. Bei rund 392 mμ erscheint ein schwach ausgebildetes Maximum, bei 414 mμ deutet sich ein sehr schwaches Minimum an. Dann erfolgt langsames Aufsteigen der Kurve zum ebenfalls nicht kräftig ausgebildeten Hauptmaximum bei 460 mμ. Nach längeren Wellen sinkt die Kurve noch langsamer ab wie bei Pyridinlösung. Bei ca. 520 mμ zeigt die Kurve einen schwachen Knick in dem Sinne, dass sie von nun an noch langsamer absinkt. Vermutlich verbirgt sich auch in diesem Kurventeil ein drittes Maximum.

Die bevorzugte Bildung des einwertigen Kupferkomplexes ist darauf zurückzuführen, dass für Ionen mit d^{10}-Konfiguration der allgemein aus einer niedrigeren Koordinationszahl resultierende Energieverlust durch ds-Hybridisierung kompensiert werden kann (29). Andererseits ist das Cu^{1+}-Ion stärker polarisierbar als Cu^{2+}, d.h. in Cu^{1+}-Komplexen ist eine weitergehendere Ueberlappung der bindenden Orbitale möglich, als es bei Cu^{2+}-Komplexen der Fall wäre (30). Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, dass stets Formazane mit starkem Elektronen-Akzeptor in der meso-Stellung 1:1 Komplexe des einwertigen Kupfers bildeten .

Das 2,3-Diphenyl-tetrazoliumperchlorat (V) wurde identifiziert durch Analyse durch den Schmelzpunkt (225°C) und das Absorptionsspektrum (max. 266, 295 mμ).

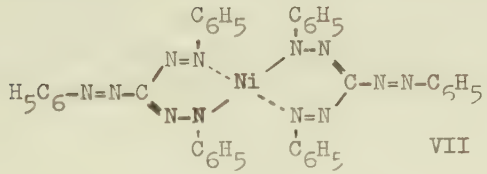
Im Gegensatz zur Oxydation mit Cuprisalz verläuft die Oxydation mit Bleitetraacetat in Chloroform ohne Abspaltung der Phenylazogruppe, d.h. es entsteht 2,3-Diphenyl-5-phenylazo-tetrazoliumsalz. Komplexbildung findet hier nicht statt. Wir haben das Tetrazoliumsalz als Perchlorat isoliert, indem wir die Chloroformlösung eindampften, den Eindampfrückstand mit Wasser behandelten, vom Ungelösten abfiltrierten und durch Zugabe von Natriumperchlorat zum Filtrat das Perchlorat ausfällten. Die Analyse ergab auf die Formel

VI  ClO_4^-

stimmende Werte. Die wässrige Lösung weist ein Maximum bei 328 mμ auf.

Das entsprechende Chlorid war schon 1894 von H. von Pechmann und P. Runge (31) dargestellt worden durch Oxydation des Formazans mit Amylnitrit. 1952 haben G. Zemplen und L. Meister (32) die Oxydation mit Bleitetraacetat in Chloroform durchgeführt und das Tetrazoliumsalz wiederum als Chlorid isoliert. Das Absorptionsspektrum haben diese Autoren nicht ausgemessen. Wir hielten es für richtig, den Versuch zu wiederholen und das reine Perchlorat etwas genauer zu untersuchen, um völlig sicher zu gehen. Es erscheint natürlich sehr merkwürdig, dass mit Cuprisalz die Phenylazogruppe abgespalten wird, mit Bleitetraacetat dagegen nicht. So stellt sich tatsächlich die Frage, ob wie B. Hirsch annimmt, die Abspaltung der mesoständigen Substituenten durch Kupfersalz katalysiert wird. Wir möchten uns aber trotzdem einer endgültigen Stellungnahme enthalten.

Der Nickelkomplex des Formazylazobenzols (VII)

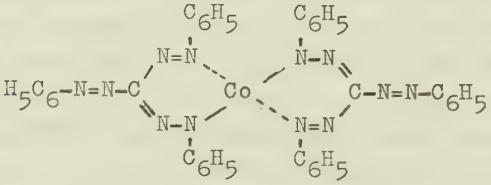


VII

wurde hergestellt durch Versetzen einer Lösung von Formazylazobenzol in Aceton mit der berechneten Menge Ni-(II)-Acetat in konzentrierter wässriger Lösung und anschliessendes einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad. Die erst rote Reaktionslösung wurde bald braunrot und der Komplex scheidet sich in Form eines feinkristallinen grünbraunen Pulvers ab. Gereinigt wurde durch Auswaschen mit 0,01 n Salzsäure, destilliertem Wasser und Alkohol. Die Analysenwerte stimmen auf die oben angegebene Formel. In Benzol, Chloroform, Dimethylformamid und Pyridin löst sich der Komplex braunrot in etwas verschiedenen Nuancen. In den üblichen neutralen organischen Lösungsmitteln ist er unlöslich. Die Lösung in Benzol weist 3 Absorptionsmaxima auf und zwar bei 358, 473 und 732 mμ. Durch Eisessig wird der Komplex schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam aufgespalten. Während diese Arbeit schon im Gange war, wurde von M.I. Ermakova und I.Ya. Postovsky eine Darstellungsmethode des Komplexes, ausgehend aus Formazylazobenzol und $Ni(NO_3)_2 6H_2O$ unter Zusatz von Natriumacetat veröffentlicht. (33). Die Beschreibung ist sehr knapp gehalten; das Spektrum wurde von diesen Autoren nicht ausgemessen.

Der Kobaltkomplex des Formazylazobenzols (VIII) wurde wie (VII) dargestellt, mit dem einzigen Unterschied, dass das Formazylazobenzol in Alkohol und das Kobaltacetat in wässrigem Alkohol gelöst wurde. Der Komplex bildet ein braunes, kristallines Pulver. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie beim Nickelkomplex. Die Lö-

sungsfarbe variiert variiert von braunstichigrot bis braun. Die Benzollösung weist zwei Absorptionsmaxima auf und zwar bei 334 und 413 mμ. Von kaltem Eisessig wird der Komplex allmählich aufgespalten. Die Analysenresultate stimmen auf die angenommene Konstitutionsformel.



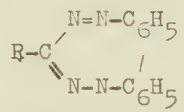
VIII

In der nachfolgenden Betrachtung über die Beziehung zwischen Konstitution und Farbe wollen wir den Einfluss der mesoständigen Phenylazogruppe auf die Farbe des Formazans bzw. auf die Farbe Kupfer-, Nickel- und Kobaltkomplexe erörtern. Zum Vergleich ziehen wir den Formazylwasserstoff, das Formazylbenzol, das Formazylmethylketon, den Formazylcarbonsäureäthylester, das Nitroformazyl und das Cyanformazyl bzw. deren Nickel-, Kupfer- und Kobaltkomplexe heran.

Bei den freien Formazanen stehen uns die Absorptionsmaxima der alkoholischen Lösungen zur Verfügung. Das Formazylazobenzol wurde von uns selbst ausgemessen. Die übrigen Werte sind der Literatur entnommen. In der nachfolgenden kleinen Tabelle sind der Uebersichtlichkeit halber nur die längstwelligen Maxima angegeben, In anderen Lösungsmitteln können die Maxima von denjenigen der alkoholischen Lösungen mehr oder weniger abweichen. So haben wir für Formazylazobenzol in Alkohol, wie bereits erwähnt, gefunden λmax. 337, 406, 455 mμ, in Benzol aber 344, 397, 472 mμ Trotzdem dürfte sich die Reihenfolge der bathochromen Effekte mit der Natur des Lösungsmittels nicht wesentlich ändern. Es hat naturgemäss keinen Sinn,

über kleinere Unterschiede in der Lage der Maxima näher zu diskutieren. Wir müssen uns damit begnügen, in grossen Zügen klar zutage tretende Regeln zu erfassen.. In der Tabelle sind die Formazane nach steigendem Maximum angeordnet:

Tabelle 1



R:	-H	-CN	$-CO_2Et$	$-COCH_3$	$-NO_2$	$-N_2Ph$	-Ph
λ max.	420	430	440	444	448	455	485
Lsm.	A	A	A	A	A	A	A

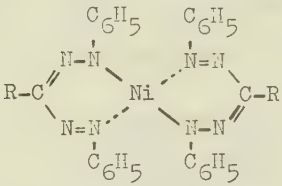
A=in Aethanol

Wir entnehmen unserer Zusammenstellung, dass der stärkste bathochrome Effekt durch den mesoständigen Phenylrest, der geringste durch mesoständigen Wasserstoff hervorgerufen wird. Die übrigen mesoständigen Gruppen sind sämtlich acidifizierende Gruppen mit Chromophorcharakter. Sie wirken weniger stark bathochrom als die Phenylgruppe, aber stärker bathochrom als der Wasserstoff. Trotzdem schon eine grosse Zahl von Formazanen ausgemessen worden sind (siehe z.B. Dissertation H.J. Brilmeier, Basel, 1958), sind die meisten Reihen noch recht lückenhaft geblieben, sodass umfassende Regeln nicht aufgestellt werden können. Es scheint jedoch so zu sein, dass im allgemeinen mesoständige acidifizierende Gruppen hypsochrom, basizitätsverstärkende Gruppen bathochrom wirken.

Betrachten wir nun die Nickelkomplexe, die sämtliche dem

normalen Hunter-Typus entsprechen. Wir ordnen sie wiederum nach steigendem Maximum:

Tabelle 2



R:	$-NO_2$	$-COCH_3$	-CN	$-CO_2Et$	$-C_6H_5$	$-N_2Ph$	-H
λmax.	675	685	700	700	730	732	745
Lsm.	B	A	B	A	A	B	A

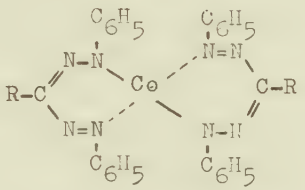
A=Aethanol, B=Benzol

Den Nickelkomplex des Formazylazobenzols haben wir selbst ausgemessen und zwar in Benzollösung. Die übrigen Angaben sind wiederum der Literatur entnommen. Interessant ist, dass sich nun die Reihenfolge geändert hat. Zwar zeigen wiederum die Verbindungen mit mesoständiger Phenyl- und Phenylazogruppe die längswelligste Absorption. Der Komplex des Formazylwasserstoffs dagegen zeigt wie derjenige des Formazylbenzols λ max. 745 bzw. 730 mμ. Sehr deutlich tritt die hypsochrome Wirkung des mesoständigen acidifizierenden Gruppen in Erscheinung. Die Nickelkomplexe der übrigen Formazane absorbieren nämlich sämtlich bei kürzeren Wellen als der Nickelkomplex des Formazylwasserstoffs. Sehr bemerkenswert ist die sehr langwellige Absorption sämtlicher Nickelkomplexe.

Von den Kobaltkomplexen haben wir diejenigen des Formazylbenzols, des Formazylazobenzols und des Nitroformazyls selbst ausgemessen (Lösungsmittel Benzol). Die Maxima der Komplexe des Formazylmethylketons und des

Formazylcarbonsäuresters entnehmen wir der Arbeit von B. Hirsch (17) (Lösungsmittel Alkohol). Wir erhalten folgendes Bild:

Tabelle 3

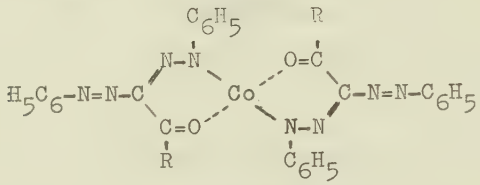


R:	$-NO_2$	$-N_2Ph$	$-C_6H_5$	$-CO_2Et$	$-COCH_3$
$\lambda_{max.}$	396	413	425	431	440
Lsm.	B	B	B	A	A

A=Aethanol, B=Benzol

Zunächst fällt auf, dass die Maxima relativ kurzwellig sind; sie liegen z.T. bei kürzeren Wellen als bei den freien Formazanen. Es muss aber hervorgehoben werden, dass die langwelligen Absorptionsbanden im unteren Teil des nach längeren Wellen absinkenden Astes nur sehr langsam abklingen. Es findet also Absorption über einen grossen Teil des Spektrums statt. Dies hat zur Folge, dass die Farbtöne durchwegs sehr stumpf sind. Es ist mit der Möglichkeit zu rechnen, dass dieses langsame Absinken auf die Superposition einer schwachen, flachen, langwelligen Bande zurückzuführen ist. Wie in der Reihe der Nickelkomplexe, zeigt auch in der Reihe der Kobaltkomplexe derjenige mit mesoständiger Nitrogruppe das kurzwelligste Maximum. Aus der Reihe fallen die Kobaltkomplexe des Formazylcarbonsäuresters und des Formazylmethylketons. So stellt sich die Frage, ob bei diesen beiden Substanzen die Komplexbildung wirklich an den beiden entständigen Stickstoffatomen der Formazankette stattfindet. Denk-

bar wäre auch Komplexbildung an einem endständigen Stickstoff und am Sauerstoff der Carbonylgruppe im Sinne der Formel



R=-OC_2H_5;-CH_3

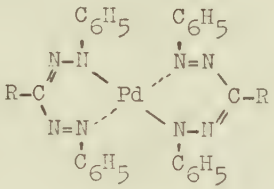
Ohne nähere Untersuchung muss diese Frage unentschieden bleiben.

Das auf dem Gebiet der Kupferkomplexe zur Verfügung stehende Material ist noch zu spärlich, um Regeln ableiten zu können. Die Situation ist dadurch komplizierter, als bei den Nickel- und Kobaltkomplexen, dass sich -je nach der Natur der mesoständigen Gruppe- teils Cupro- teils Cuprikomplexe bilden.

Ueber die Absorptionsverhältnisse beim Cuprokomplex des Formazylazobenzols wurde bereits oben (Seite 23) berichtet. B. Hirsch hat das Maximum des entsprechenden Komplexes aus Formazylmethylketon bei 520 mμ (Lösungsmittel Alkohol) ermittelt. Er hat ausserdem die Cuprokomplexe von Formazylmethylketonen, welche in den Benzolringen -Cl oder -CH_3-Gruppen tragen, ausgemessen. Die Maxima sind gegenüber dem Komplex aus dem unsubstituierten Grundkörper nur geringfügig verschoben. H.J. Zen Ruffinen (16) hat die Cuprikomplexe des Formazylwasserstoffs, des Cyanformazyls und des Nitroformazyls in alkoholischer Lösung untersucht. Die Maxima liegen bei 550, 548, 420 mμ. Es ist nicht zulässig, aus diesem knappen Material gesetzmässige Regeln abzuleiten.

Zen Ruffinen (16) hat die Palladiumkomplexe der Formazane untersucht. Wir entnehmen aus seiner Arbeit folgende Angaben:

Tabelle 4



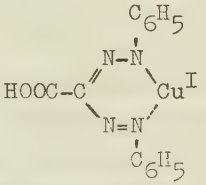
R:	$-NO_2$	-CN	-H	$-C_6H_5$
λmax.:	610	634	665	725
Lsm.:	B	A	A	X

A=Aethanol, B=Benzol, X=Xylol

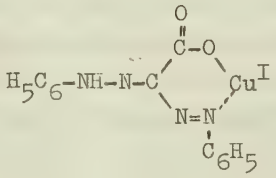
Wiederum haben wir den stärksten bathochromen Effekt beim Komplex mit mesoständiger Phenylgruppe. Es folgt der Komplex des Formazylwasserstoffs. Die mesoständigen Cyan- und Nitrogruppen wirken beachtlich hypsochrom.

Die einzige empirische Regel, die wir aus den ganzen, allerdings noch wenig zahlreichen Beispielen ableiten können, ist die, dass in der Mehrzahl der Fälle mesoständige, acidifizierende Gruppen hypsochrom wirken. Diese Regel wird durch die Tatsache gestützt, dass auch bei Formazankomplexen mit orthokondensierten, bicyclischen und tricyclischen Systemen hypsochrome Effekte, bei Einführung von Gruppen mit Chromophor-Charakter in die Mesostellung, beobachtet worden sind. (34). Diese Regel kann naturgemäss nur Anspruch auf Gültigkeit erheben, wenn das mesoständige Chromophorsystem nicht selbst eine starke, langwellige Absorption verursacht.

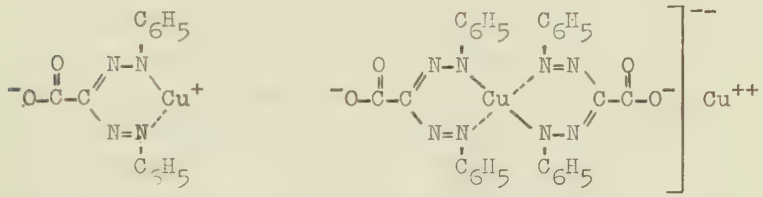
Bevor wir zu den substituierten Formazylazobenzolen übergehen, sei noch kurz über einige Vorversuche mit dem Kupferkomplex der Formazylcarbonsäure (IX) berichtet. Wir haben diesen Komplex dargestellt durch einstündiges Erhitzen von Formazylcarbonsäure mit Cu-II-Acetylacetonat in Aethanol. Das ursprünglich rote Reaktionsgemisch wurde allmählich braunviolett. Der Eindampfrückstand wurde mit Wasser und Aethanol ausgekocht. Der Komplex bildete dann ein dunkelbraunes Pulver, welches bei 350°C noch nicht geschmolzen war. Er war in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, Chlorbenzol und Methylenchlorid unlöslich. Von Eisessig wurde er aufgespalten. In Pyridin war er zwar löslich, zersetzte sich aber in diesem Medium rasch. Die Analyse ergab: C 51,4%, H 3,4% N 16,8% und Cu 19,25%. Jenachdem, ob die Carboxygruppe an der Komplexbildung beteiligt ist oder nicht, ergeben sich verschiedene Möglichkeiten für die Konstitution. Wenn ein Hunter-Komplex des einwertigen Kupfers vorliegt, wäre die Konstitution:



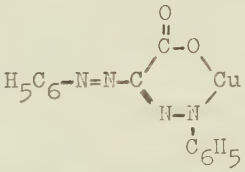
In diesem Falle wäre die Summenformel $C_{14}H_{11}N_4O_2Cu$. Falls die Carboxygruppe komplexbildend wirkt, wäre das Formelbild:



Die Summenformel ist bei diesem Isomerenkomplex gleich geblieben. Wenn das Kupfer im Komplex zweiwertig bleibt, so lassen sich für den Hunter-Komplex grundsätzlich wenigstens zwei Möglichkeiten denken, entweder eine betainartige Struktur eines 1:1 Komplexes oder die dimere 2:2 Form:



Wenn die Carboxygruppe sich mitbeteiligt, ist die Struktur:



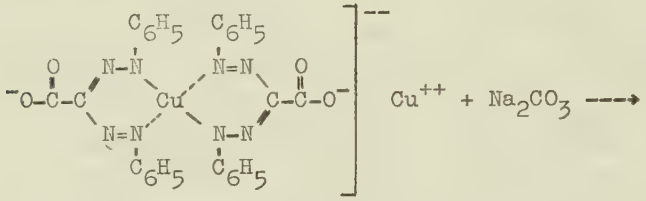
Im ersten Fall wäre die Summenformel: $C_{14}H_{10}N_4O_2Cu$, im letzteren Fall: $C_{28}H_{20}N_8O_4Cu_2$.

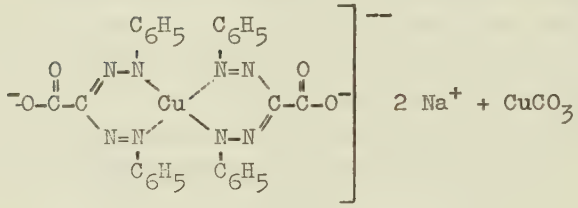
Für $C_{14}H_{11}N_4O_2Cu$ berechnet sich C 50,8, H 3,35, N 16,93, Cu 19,2%. Für $C_{14}H_{10}N_4O_2Cu$ berechnet sich C 51,0, H 3,05, N 16,98, Cu 19,25%.

Die gefundenen Werte lassen keine sichere Entscheidung zu. Stickstoff- und Kupferwert stimmen auf beide Formeln. Die berechneten Werte unterscheiden sich auch nur in der zweiten Dezimalstelle. Der Wasserstoffwert stimmt für den Komplex des einwertigen Kupfers, der Kohlenstoffwert passt besser für den Komplex des zweiwertigen Kupfers.

Ohne eine sehr gründliche Spezialuntersuchung wird sich die Frage der Konstitution nicht lösen lassen.

Verhältnismässig einfach dürfte sich entscheiden lassen, ob der dimolekulare Komplex des zweiwertigen Kupfers vorliegt. Dieser müsste nämlich beim Behandeln mit Natriumcarbonat in das entsprechende Dinatriumsalz übergehen, wobei die Hälfte des Kupfers als Kupfercarbonat ausfallen sollte:





Dies gilt natürlich nur, wenn sich der Komplex bei dieser Reaktion nicht zersetzt. Tatsächlich erwies er sich als sehr empfindlich. In wässriger, verdünnter Natronlauge löste er sich in der Kälte mit roter Farbe. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt nach einigen Stunden, in der Hitze sofort Entfärbung ein, vermutlich durch Autoxydation zum Tetrazoliumsalz. In alkoholischer Natronlauge löste er sich intensiv violett. Auch diese Lösung verblasste bald. Die Lösung in Pyridin ist im ersten Augenblick rot, schlägt aber in ganz kurzer Zeit über violett in intensiv blau um. Bei Zimmertemperatur bleibt die blaue Farbe einige Stunden erhalten, beim Erwärmen hellt sie sich nach blassgrün auf. Die blaue Pyridinlösung zeigte zwei gut ausgeprägte Maxima bei 403 und 595 mμ. Aus diesen Farberscheinungen

Schlussfolgerungen zu ziehen, erscheint uns verfrüht. Um uns nicht zu lange vom Hauptthema zu entfernen, haben wir eingehendere Untersuchungen zurückgestellt.

Da -im Gegensatz zu den Kupferkomplexen- bei den Nickelkomplexen ein Wertigkeitswechsel nicht zu befürchten ist, hofften wir am Nickelkomplex der Formazylcarbonsäure ermitteln zu können, ob die Carboxylatgruppe an der Komplexbildung beteiligt ist oder nicht. Falls sich ohne Mitwirkung der Carboxylatgruppe ein normaler Formazankomplex des Hunter-Typus bilden sollte, so war der gleiche Kurventypus zu erwarten wie bei den Nickelkomplexen des Formazylazobenzols und Formazylbenzols. Auch der Farbton musste ähnlich sein. Falls aber die Carboxylatgruppe als Komplexligand mitwirken sollte, wäre mit höchster Wahrscheinlichkeit ein ganz verschiedenartiger Farbton und Kurvenverlauf vorauszusehen.

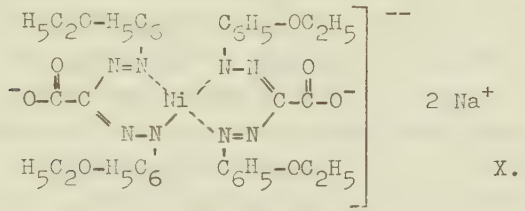
Der Nickelkomplex liess sich ziemlich leicht darstellen. Bei Zusatz von Nickelacetat zu einer äthanolischen Lösung des Natriumsalzes der Formazylcarbonsäure im molaren Verhältnis 1:2, schlug die Farbe von rot nach grün um und nach kurzer Zeit schied sich ein grüner Niederschlag aus. Der Komplex war sehr wenig löslich in Wasser und in Methanol, mässig löslich in Pyridin und Dimethylformamid mit olivgrüner bzw. grüner Farbe. In den unpolaren, organischen Lösungsmitteln war er unlöslich.

Diese Schwerlöslichkeit liess uns befürchten, dass die Reinigung ausserordentliche Schwierigkeiten bereiten könnte. Aus diesem Grunde wandten wir uns der 1,5-Di-(p-äthoxyphenyl)-3-carbonsäure zu. Wir nahmen nämlich an, dass die beiden Aethoxygruppen die Löslichkeit des Komplexes in organischen Solventien begünstigen würden. Wir lösten 0,005 Mol der genannten Carbonsäure in Aethanol in der Siedehitze auf, gaben

die äquivalente Menge 1-n Natronlauge (5 ml) zu und dann eine äthanolische Lösung von 0,0025 Mol Nickelacetat. Nach dreistündigem Erhitzen unter Rückfluss war die Reaktionslösung dunkelgrün. Der Hauptteil des Aethylalkohols wurde abdestilliert. Der Nickelkomplex (X) hatte sich in Form schwarzgrüner Kriställchen abgeschieden. Er wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in Chloroform gelöst und auf einer kurzen Säule (4 cm Höhe, 5 cm Ø) aus Alox chromatographiert. Beim Auswaschen mit Chloroform wanderte eine geringe Menge einer orangeroter Substanz -vermutlich Ausgangsmaterial- rasch durch die Säule. Nachdem diese Substanz ausgewaschen war, wurde der Nickelkomplex mit Methanol eluiert und das Lösungsmittel wurde abdestilliert. Der Komplex lag dann in Form eines schwarzgrünen, mikrokristallinen Pulvers vor, das bei 350°C noch nicht geschmolzen war. In unpolaren Lösungsmitteln war er unlöslich. In Wasser und Methanol war er mässig löslich, besser löslich war er in Aethanol. In Pyridin und Dimethylformamid löste er sich gut mit olivgrüner bzw. gelbgrüner Farbe. Die Lösungsfarben entsprachen also weitgehend denjenigen des Nickelkomplexes der unsubstituierten Formazylcarbonsäure, nur waren die Löslichkeitsverhältnisse deutlich besser - wie erwartet. In Eisessig löste sich der Komplex in der Kälte grün, unzersetzt; beim Erhitzen aber schlug die Farbe infolge Aufspaltung nach rot um. Die Elektrophorese zeigte eindeutig, dass es sich um einen anionischen Komplex handelt. Die Analysenzahlen waren zwar nicht sehr schön, sprachen aber eindeutig für das Vorliegen des Natriumsalzes eines 1:2 Nickelkomplexes.

Wir haben das Spektrum der Lösung in Wasser, in Alkohol und in Pyridin ausgemessen. Im Wasser lag das längstwellige Maximum bei 708 mμ, im Alkohol bei 715 mμ und im Pyridin bei 725 mμ. In langwelligen UV wurden

Maxima bei 365, 363 und 369 sowie Schultern bei 402, 405 und 410 mμ festgestellt. Die drei Absorptionskurven zeigen den gleichen Typus wie die Absorptionskurven der Nickelkomplexe des Formazylazobenzols, des Formazylmethylketons und des Formazylcarbonsäureäthylesters. Wir dürfen daher annehmen, dass unser Nickelkomplex dem Hunter-Typus angehört und folgende Konstitution besitzt:



X.

Formazylazobenzol wird, wie wir gesehen haben, dargestellt durch Kuppeln von diazotiertem Anilin mit Formazylcarbonsäure. Nach unserer kleinen Studie über die Komplexe des Formazylazobenzols wollten wir nun untersuchen, wie weit sich die Reaktion der Kupplung von Formazylcarbonsäure mit Diazoniumsalzen varieren lässt. Variert werden kann einmal durch Anwendung anderer Diazoniumsalze und zweitens durch Heranziehung substituierter Formazylcarbonsäuren.

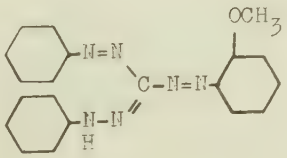
Sollten sich diese Variationen leicht realisieren lassen, so würde sich ein Weg zu zahlreichen Farbstoffen eröffnen, von denen vielleicht manche als Textilfarbstoffe oder Pigmente brauchbar sein könnten. Man könnte z.B. daran denken, durch Anwendung von sulfogruppenhaltigen Ausgangsmaterialien zu neuartigen sauren und eventuell auch substantiven Farbstoffen zu gelangen, wobei die Farbtöne einen grösseren Bereich umfassen würden als bisher. Würde man eine oder zwei komplexbildende Gruppen in die Orthostellungen der Formazankette bringen, so wären Formazylazobenzolderivate zu erwarten, welche stabile, intensivfarbige

Komplexe mit zwei oder drei orthokondensierten Komplexringsystemen enthalten würden. Der technische Fortschritt gegenüber dem gegenwärtigen Stand wäre dann der, dass durch die mesoständige, in verschiedenerweise substituierte Arylazogruppe eine grössere Vielfalt der Farbtöne als bisher erzielt werden könnte. Technisch am interessantesten wären fraglos Farbstoffe mit Sulfogruppen. Für eine Untersuchung auf dem Gebiet der Grundlagenforschung, wie bei der vorliegenden Arbeit, sind allerdings derartige Farbstoffe mit Sulfogruppen schlecht geeignet. Die Erfahrung hat gezeigt, dass es ausserordentlich schwierig ist, derartige Farbstoffe in analysenreinem Zustand zu erhalten. Wir nahmen uns daher vor, zunächst Modellsubstanzen ohne Sulfogruppen herzustellen. Falls diese Untersuchung erfolgreich sein würde, war vorgesehen, die Synthese von sulfogruppenhaltigen Formazylazobenzolen in einer Arbeit mit technischer Zielsetzung durchzuführen.

Wir setzten zunächst p-Nitrophenyldiazoniumsalz ein, weil bekanntlich dieses Diazoniumsalz eine höhere Kupplungsenergie besitzt als das unsubstituierte Phenyldiazoniumsalz. Da letzteres, wie schon lange bekannt ist und oben beschrieben wurde, in befriedigenden Ausbeuten zum Formazylazobenzol führt, erwarteten wir, dass die Reaktion auch mit dem diazotierten p-Nitranilin glatt verlaufen würde.- Zu unserem grossen Erstaunen gelang aber die erwartete Kupplung nicht. Dabei haben wir zahlreiche Variationen durchgeführt. Wir arbeiteten einmal in wässrig alkalischer Lösung mit Nitrophenyldiazoniumchlorid, sodann in Pyridinlösung wiederum mit Diazoniumchlorid, ferner in wässrig methanolischer Lösung, die mit Natriumacetat und Alkali abgepuffert war, und einer Lösung von Nitrophenylantidiazotat in

Eisessig etc. Nie erhielten wir ein reines Produkt. In mehreren Fällen bestand das Rohprodukt in der Hauptsache aus unverändertem Ausgangsmaterial. Bei der Kupplung mit Nitrophenylantidiazotat in Eisessig erhielten wir eine Substanz mit einem Schmelzpunkt von 113°C. Die Analyse ergab jedoch keine deutbaren Werte. Die Summe von CH und N betrug 95,7%, der Sauerstoffgehalt war also so gering, dass das Vorhandensein einer Nitrogruppe ausgeschlossen war. Aber auch für Formazylcarbonsäure war der Sauerstoffgehalt zu gering. Die Analysenwerte und auch der Schmelzpunkt kamen denjenigen des Formazylwasserstoffs ziemlich nahe. Vermutlich hat also in der Hauptsache Decarboxylierung stattgefunden. Das Produkt war wahrscheinlich ein Gemisch von viel Formazylwasserstoff mit wenig Formazylcarbonsäure. Ein strenger Beweis liegt allerdings nicht vor. Längere Zeit zur Abklärung dieses Problems zu verwenden erschien uns im Hinblick auf die anderen noch zu lösenden Aufgaben nicht statthaft.

Interessanterweise aber hatten wir Erfolg beim Kuppeln von diazotiertem o-Anisidin mit Formazylcarbonsäure. Dies ist erstaunlich, weil die Kupplungsenergie des o-Methoxyphenyldiazoniumchlorids geringer ist als diejenige des p-Nitrophenyldiazoniumchlorids. Die Diazotierung des o-Anisidins erfolgte in stereotyper Weise. Die passive Komponente -die Formazylcarbonsäure- wurde in 2,5%iger methanolischer Natronlauge eingesetzt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol lag das reine Formazan (XI) in Form dunkelroter, bronzeglänzender Nadeln vor (Schmelzpunkt 116°C). Die Analysenzahlen (CHN) stimmten ausgezeichnet zur erwarteten Formel:

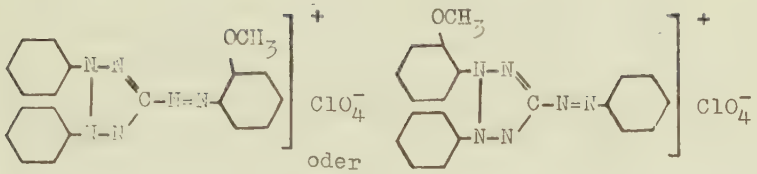


XI.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln löst sich das Formazan mehr oder weniger gut mit roter Farbe. In der alkoholischen Lösung liegt das längstwellige Maximum bei 456 mμ. (Nähere Angaben siehe experimenteller Teil.)

Der positive Ausfall dieses Versuchs lässt, trotz des Fehlschlages mit p-Nitrophenyldiazoniumsalz, die Hoffnung zu, dass sich doch noch eine Reihe weiterer 1,5-Diphenyl-3-arylazoformazane mit einer gewissen Variationsbreite der Farbtöne werden darstellen lassen.

Da bei der Oxydation von Formazylmethylketonen und Formazylcarbonsäureestern mit Bleitetraazetat der mesoständige Substituent abgespalten wird, haben wir auch das 1,5-Diphenyl-3-(o-methoxyphenylazo)-formazan entsprechend zu Tetrazoliumsalz oxydiert, um festzustellen, ob eine Phenylazo- oder die o-Methoxyphenylazo-Gruppe eliminiert wird. Nach den Erfahrungen bei Formazylazobenzol, wo die Phenylazogruppe in Tetrazoliumsalz sich wiederfindet, war es sehr wahrscheinlich, dass auch hier keine Abspaltung eintreten dürfte. Wir wollten jedoch völlig sicher gehen. Die Oxydation wurde in der üblichen Weise in Chloroformlösung durchgeführt. Hierbei fand Farbumschlag statt von intensivrot nach blassorangegelb. Aus dem Eindampfrückstand wurde das Tetrazoliumacetat mit Wasser extrahiert und mit Natriumperchlorat das Tetrazoliumperchlorat ausgefällt. Durch Umkristallisieren aus wasserhaltigem Pyridin wurden gelbe Kristalle von 115°C Schmelzpunkt erhalten. Die Analyse ergab, dass -wie erwartet- keine Phenylazogruppe entfernt war. Für das Tetrazoliumsalz kommen zwei Konstitutionsformeln in Frage:

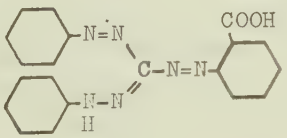


oder

XII.

(Azeniumgrenzformeln)

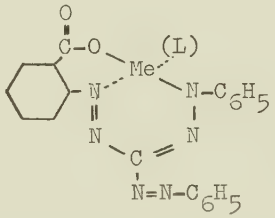
Die vorhin ausgesprochene Erwartung, dass nach dem positiven Verlauf der Kupplung von Formazylcarbonsäure und diazotiertem o-Anisidinauch noch aus manchen anderen Diazoniumsalzen und Formazylcarbonsäure Formazylazobenzolderivate zugänglich sein dürften, fand sich bestätigt bei der Anwendung von diazotierter Anthranilsäure. Die Kupplung wurde im wesentlichen unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie bei o-Anisidin. Da aber hier das zu erwartende Derivat des Formazylazobenzols kein Neutralkörper, sondern eine Säure ist, musste die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sinngemäss abgeändert werden. Das Kupplungsprodukt wurde nicht durch Eindampfen, sondern durch Eintragen der Reaktionsflüssigkeit in gut gekühlte, verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Nach Auswaschen mit Wasser wurde durch Umkristallisieren zuerst aus Aceton-Wasser und anschliessend Aethanol-Wasser gereinigt. Das reine Formazan bildet dunkelrote, metallisch glänzende Nädelchen von Schmelzpunkt 187°C. Aus den Analysenzahlen (CHN) geht hervor, dass es sich um das erwartete 1,5-Diphenyl-3-(o-carboxyphenylazo)-formazan handelt:



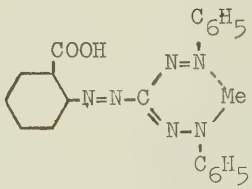
XIII.

In Methanol, Aethanol und in Aceton löst sich das Produkt mit roter Farbe. In äthanolischer Lösung befindet sich das längstwellige Maximum bei 443 mμ (nähere Angaben siehe experimenteller Teil). In Wasser ist es unlöslich, löst sich aber in verdünnter Alkalilösung unter Salzbildung mit roter Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure zeigt es intensib blaue Halochromie.

An diesem neuen Derivat des Formazylazobenzols ist bemerkenswert, dass es wie alle Formazan-o-carbonsäuren zur Bildung bicyclischer Metallkomplexe befähigt sein muss im Sinne des Formelbildes:



Nicht völlig ausgeschlossen ist auch die Bildung von sogenannten Hunter-Komplexen mit isolierten Nebenvalenzringsystemen.



Normalerweise sollte die Bildung der bicyclischen Komplexe bevorzugt sein, da diese grössere Stabilität besitzen.

Zur Darstellung des Kupferkomplexes (XIV) wurden äquimolekulare Mengen Formazan und Kupferacetat in Aethanol gelöst, die Lösungen vereinigt und das Ganze 3 Stunden

lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die zunächst dunkelrote Lösung wurde allmählich braunviolett. Um feststellen zu können, ob auch bei diesem Formazan beim Behandeln mit Cuprisalz sich Tetrazoliumsalz bilden würde, haben wir das Lösungsmittel abdestilliert und den Rückstand mit Wasser ausgekocht. Der wässrige Extrakt wurde vom wasserunlöslichen Kupferkomplex abfiltriert und mit Natriumperchloratlösung versetzt. Tatsächlich fiel -allerdings in nur geringer Menge- ein hellgelber Niederschlag aus, der -wie sofort gezeigt werden soll- ein Tetrazoliumsalz war.

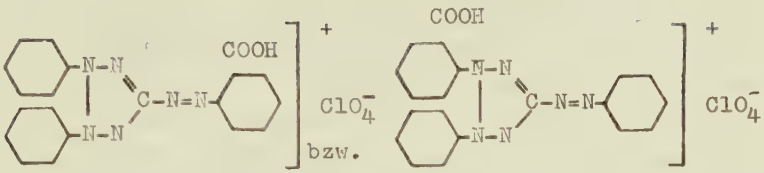
Das rohe Komplexsalz wurde mit 3%iger Essigsäure und schliesslich mit Aethanol ausgekocht. Zur weiteren Reinigung wurde der Komplex in viel heissem Aethanol gelöst. Bei Zusatz des gleichen Volumen Wasser schie d sich der Komplex als braunschwarzes kristallines Pulver aus. Der Komplex ist unlöslich in Wasser und Petroläther, schwerlöslich in organischen Medien mit niedriger Dielektrizitätskonstante, etwas löslich ist er in Methanol, Aethanol, Aceton, besser löst er sich in Dimethylformamid. Diese Lösungen sind braunviolett. Mit weinroter Farbe löst er sich in Pyridin und verdünnter Natronlauge. In Eisessig löst er sich mit roter Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt intensiv blaue Halochromie ein.

Für einen bicyclischen Komplex des zweiwertigen Kupfers (vergleiche Formel oben) würden sich 14,64% Cu berechnen. Gefunden wurden 16,8%. Dies deutet darauf hin, dass das Präparat überschüssiges Kupfer vielleicht in Form von basischem Acetat enthält. Dementsprechend sind die Werte für C und N zu niedrig ausgefallen. Die Werte werden etwas günstiger, wenn man annimmt, dass der Komplex wasserhaltig ist. Eine derartige Spekulation ist aber unzulässig, solange dieser Wassergehalt nicht exakt nachgewiesen ist. Nach den bisherigen Erfahrungen

bei Cuprikomplexen von Formazyl-o-carbonsäuren dürfen wir annehmen, dass der Komplex mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit die oben angegebene bicyclische Struktur besitzt.

Dass der Komplex sich in Pyridin und Natronlauge weinrot löst, dürfte auf die Auffüllung der koordinativen Lücke am Kupfer durch ein Mol Pyridin bzw. ein äquivalent Hydroxyl-Ion zurückzuführen sein. Auch der Kupferkomplex des 2-Carboxy-cyanformazyls addiert leicht Pyridin (Lit. H. Ziegler, Diss., Basel 1950). Es hat sich auch in anderen Fällen gezeigt, dass azidifizierende mesoständige Gruppen die Auffüllung der koordinativen Lücke durch basische Partikel begünstigen. Die rote Lösungsfarbe im Eisessig deutet auf Aufspaltung des Komplexes, ebenso die tiefblaue Halochromie in konzentrierter Schwefelsäure.

Der aus dem wässrigen Extrakt des Rohproduktes mit Natriumperchlorat ausgefällte blassgelbe Niederschlag wurde aus Wasser -unter Zusatz von etwas Ueberchlorsäure- zweimal umkristallisiert. So wurden blassgelbe, würfelförmige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 158-160°C erhalten. Die wässrige Lösung zeigte ein Maximum bei 329 mμ. Die Analysenwerte beweisen das Vorliegen eines Tetrazoliumsalzes, in welchem die mesoständige Gruppe erhalten geblieben ist. Unentschieden ist noch, ob der Tetrazoliumringschluss zwischen den beiden, mit einer Phenylgruppe verknüpften Stickstoffatomen erfolgt ist, oder ob zwischen dem Stickstoff mit der o-Carboxyphenylgruppe und einem Stickstoff mit einer Phenylgruppe:



XV.

(Azeniumgrenzformeln)

Dieses Tetrazoliumsalz spaltet leicht Ueberchlorsäure ab unter Bildung eines Tetrazoliumcarboxylatbetains. Infolgedessen fallen in der Analyse die Chlorwerte etwas zu niedrig und dementsprechend die Kohlenstoff- und Stickstoffwerte zu hoch aus. Das Tetrazoliumsalz ist löslich in heissem Wasser, Methanol, Aethanol, Aceton und Pyridin.

Die Ausbeuten an diesem Tetrazoliumsalz waren nur gering (ca. 10-15%). Wir nehmen daher an, dass es sich um eine Nebenreaktion handelt, nämlich um eine Autoxydation, welche durch Cupriionen katalysiert wird. Wie bereits auf Seite 19 berichtet wurde, sind derartige Autoxydationen von S. Fallab verschiedentlich beobachtet und eingehend untersucht worden.

Um sicherzugehen haben wir das Tetrazoliumsalz auch durch Oxydation mit Bleitetraazetat in Chloroformlösung hergestellt. Das Reaktionsgemisch wurde im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der sirupartige Rückstand in möglichst wenig heissem Wasser aufgenommen. Bei Zusatz von konzentrierter Natriumperchloratlösung fiel wiederum ein blassgelber Niederschlag aus, der sich in gleicher Weise wie das zuerst gewonnene Präparat weiter reinigen liess. Es erwies sich in jeder Hinsicht identisch mit dem bei der Kupferkomplexbildung erhaltenen Nebenprodukt. Der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression, die Absorptionskurven beider Präparate waren völlig gleich und die Analysen-

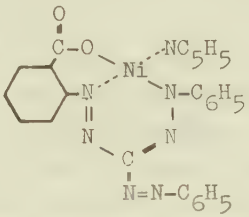
zahlen zeigten das gleiche Bild.

Dass bei der Tetrazoliumsalzbildung (XV) die mesoständige Azogruppe nicht abgespalten wurde, liess sich völlig einwandfrei beweisen dadurch, dass beide Präparate mit Ascorbinsäure das Ausgangsformazan (XIII) zurücklieferten. Die Identität wurde durch den Mischschmelzpunkt, die Uebereinstimmung der Absorptionsspektren und die Halochromiefarben bewiesen.

Der Nickelkomplex (XVI) bildet sich bei Erhitzen des Formazans mit Nickelacetat im Aethanol. Er fällt in Form eines grünbraunen, kristallinen Niederschlages aus. Er wurde zunächst mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser und Aethanol mehrmals ausgewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Er liegt dann in Form grünbrauner, kristalliner Nädelchen vor, welche bei 350°C noch nicht geschmolzen sind. Bemerkenswert ist, dass er sich sogar in siedendem Eisessig bildet, während der entsprechende Komplex mit mesoständiger Phenylgruppe von Eisessig aufgespalten wird.

Die mesoständige Phenylazogruppe erhöht also die Säurebeständigkeit. Mesoständige, azidifizierende Gruppen erhöhen ausserdem die Tendenz der Nickelkomplexe zur Ausfüllung der koordinativen Lücken (vergl. Seite 11). Dies macht sich auch hier bemerkbar. Lösen wir den Nickelkomplex in Pyridin, so entsteht eine braunrote Lösung, aus der sich bei Zusatz von heissem Wasser das Pyridinadditionsprodukt ausfällen lässt. Durch zweimalige Wiederholung der Operation erhält man es in Form braunschwarzer Kriställchen mit bronzefarbenem Oberflächenglanz. Die Analysenzahlen sind zwar nicht sehr schön (C ist etwas zu hoch, Ni etwas zu tief), las-

sen aber keinen Zweifel darüber, dass ein Mol Pyridin addiert worden ist. Wir sind also berechtigt, folgende Konstitutionsformel anzunehmen:



XVI.

Sehrwahrscheinlich ist auch der in alkoholischer Lösung dargestellte und mit heissem Wasser ausgewaschene ursprüngliche Nickelkomplex das analoge Wasseradditionsprodukt; denn die Lösungsfarben beider Substanzen unterscheiden sich hinsichtlich der subjektiven Farbeindrücke praktisch nicht. In den Absorptionskurven ist ein geringfügiger Unterschied. Der ursprüngliche Komplex zeigt im Alkohol eine Maxima bei 470 mμ und ein Minimum bei 374 mμ. Für das Pyridinadditionsprodukt in Aethanol gilt λ max. 455 mμ, λ min. 371 mμ. Die Nickelkomplexe mit koordinativer Lücke sind grün.

Im ersten Kapitel dieser Arbeit (Seite 12) wurde dargelegt, dass G. Schetty nachgewiesen hatte, dass o-Carboxyformazane mit Co^{III} 1:2 Komplexe von "Sandwich"-Struktur liefern. Im Gegensatz zu Kobalt-III-Komplexen der o-Hydroxy-formazane, welche "Drew-Pfitzner"-Struktur besitzen und nur in einer Form auftreten, gelang es bei den sandwichartigen Komplexen zwei Isomere nachzuweisen.
G. Schetty hatte seine Untersuchungen an Mesophenylformazanen durchgeführt. Wir hielten es für sehr wahrscheinlich, dass auch bei unserem Formazan mit

mesoständiger Phenylazogruppe sich ganz entsprechend zwei Isomere 1:2 Kobalti-Komplexe bilden würden. Um die Aufspaltung in die beiden Isomeren erzielen zu können, hielten wir uns genau an die Arbeitsweise von G. Schetty.

Die 2:1 Kobalti-Komplexe der mono-o-hydroxy- bzw. -carboxy-formazane enthalten das Metall im Anion einer einbasischen Komplexsäure. Aus analytischen Gründen stellte Schetty die Salze des p-Chlorbenzyl-Diäthylamins* dar. Die Kobalti-Komplexe bilden sich sowohl bei Anwendung von Kobaltosalzen als auch aus Kobaltiverbindungen. Im ersten Fall tritt Autoxydation, sehrwahrscheinlich durch Luftsauerstoff ein. Bei unseren Versuchen haben wir das Kobalt in Form von Kobalt-III-Acetylacetonat eingesetzt.

Wir erhitzten die Komponenten, 1,5-Diphenyl-3-(o-carboxyphenylazo)-formazan und Kobalt-III-acetylacetonat im Molverhältnis 2:1 unter Zusatz von p-Chlorbenzyl-diäthylamin in Aethanol 30 Minuten bis zum Sieden. Die Farbe änderte sich dabei von rot nach braunrot, dann wurde filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Eine Probe des Rückstandes wurde der Elektrophorese unterworfen. Der Komplex wanderte an die Anode und trennte sich in zwei Komponenten auf, in eine grüngelbe und eine rote. Die grüngelbe Komponente wanderte schneller als die rote. Die beiden Komponenten liessen sich durch fraktionierte Kristallisation nicht trennen, wohl aber gelang die Trennung durch zweimalige Säulenchromatographie an Alox (Woelm, neutral, Aktivität I). Als Entwickler wurde Methanol-Aethanol 1:1

---

* Für die Ueberlassung dieses Präparates und für seine liebenswürdigen Ratschläge sei Herr Dr. G. Schetty auch an dieser Stelle bestens gedankt.

angewandt. Hier wanderte das braunrote Produkt schneller als das grüngelbe. Die so getrennten Komplexe erwiesen sich bei der Dünnschichtchromatographie als einheitlich. Beide Komplexe wurden durch Eindampfen der Lösungen isoliert. Der in alkoholischer Lösung braunrote Komplex bildet in festem Zustand ein braunrotes Pulver, das bei 350°C noch nicht geschmolzen ist. In Pyridin und in Wasser löst er sich mit orangeroter Farbe. Die Pyridinlösung zeigt zwei Maxima bei 385 und 480 mμ. Im Aethanol liegen die Maxima bei 311 und 469 mμ.

Der in äthanolischer Lösung grüngelbe Komplex ist in festem Zustand dunkelgrün. Er ist ebenfalls bei 350°C noch nicht geschmolzen. Der Komplex löst sich in Wasser, in Pyridin und in Aethanol mit grüngelber Farbe. Das Maximum der Pyridinlösung liegt bei 452, dasjenige der äthanolischen Lösung bei 439 mμ.

Die Stickstoff- und die Kobaltbestimmung ergab innerhalb der Fehlergrenze identische Werte, so dass am Vorliegen von zwei Isomeren nicht gezweifelt werden kann.

Beide Isomeren zeigen eine erstaunlich hohe Säurebeständigkeit. Sie werden durch Eisessig auch in der Siedehitze nicht aufgespalten und lösen sich auch in kalter, konzentrierter Schwefelsäure unzersetzt. Während das freie Formazan in konzentrierter Schwefelsäure grünstichig blaue Halochromie zeigt, sind die Lösungen beider Komplexe violett. Beim Eingiessen der Schwefelsäurelösungen in Wasser fallen die unaufgespaltenen Komplexsäuren aus.

In vereinfachter Form lässt sich die Zusammensetzung der beiden Komplexe folgendermassen wiedergeben:

XVII. $\left[\begin{array}{c}(C_{20}H_{14}N_6O_2)^{--}\\ Co^{+++}\\ (C_{20}H_{14}N_6O_2)^{--}\end{array}\right]^{-} (C_{11}H_{17}ClN)^{+}$

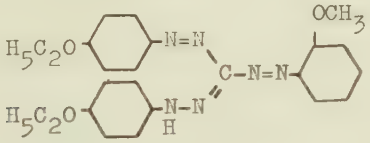
Bei dieser Formel bedeutet $(C_{11}H_{17}ClN)^{+}$ das p-Chlorbenzyl-diäthylammonium-kation, $(C_{20}H_{14}N_6O_2)^{--}$ ist der dreizähnige doppelt negativ geladene Rest des Formazans, an welchen das Kobalt bicyclisch gebunden ist.

Auf dem Gebiet der Formazylazobenzole lassen sich Variationsmöglichkeiten voraussehen, dadurch dass man anstelle der Formazylcarbonsäure substituierte Formazylcarbonsäure einsetzt. Wir haben dieses Gebiet angeschnitten, indem wir 1,5-Di-(p-äthoxyphenyl)-formazan-3-carbonsäure darstellten (XVIII) und diese einmal mit diazotiertem o-Anisidin und dann mit diazotierter Anthranilsäure kuppelten. Die 1,5-Di-(p-äthoxyphenyl)-formazan-3-carbonsäure wurde schon 1895 von H. v. Pechmann und E. Wedekind dargestellt. Sie kuppelten Acetessigester in alkoholisch-alkalischer Lösung mit diazotiertem p-Phenitidin. Sie erhielten so den 1,5-Di-(p-äthoxyphenyl)-formazan-3-carbonsäure-äthylester. Wir konnten die Angaben der genannten Autoren bestätigen. Wir haben die Absorptionskurve ausgemessen und festgestellt, dass das λmax. sich bei 466 mμ befindet.(im Aethanol).

Aus dem Ester lässt sich die Carbonsäure leicht herstellen und zwar durch Erhitzen in wässrig-äthanolischer Natronlauge und durch Ansäuern und Umkristallisieren aus Methanol. Die reine Carbonsäure zeigt in äthanolischer Lösung λmax. bei 467 mμ.

Die Kupplungen mit diazotiertem o-Anisidin und Anthranilsäure wurden in gleicher Weise durchgeführt. Die 1,5-Di-(p-aethoxyphenyl)-formazan-3-carbonsäure (XIX) wurde in 2,5%iger Natronlauge (methanolisch) gelöst und dann die wässrige Diazoniumsalzlösung zugegeben. Wir haben zwar die beiden erwarteten Produkte (XX bzw. XXI) analysenrein fassen können, doch waren die Ausbeuten wenig befriedigend.

Bei der Kupplung mit diazotiertem o-Anisidin wurde nach längerem Stehen das Lösungsmittel zur Hälfte abdestilliert, wonach sich ein roter, kristalliner Brei abschied. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol lagen bronzeglänzende, rote Kriställchen von 119°C Schmelzpunkt vor. Die Analysenwerte stimmten gut auf folgende Konstitution:

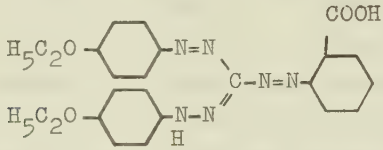


XX.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln löst sich dieses Formazan mit intensiv roter Farbe (λ max. 378, 453, Schulter 545 mμ in Aethanol). In konzentrierter Schwefelsäure tritt gelbgrüne Halochromie auf. Ausgehend von 1,95 g o-Anisidin und 3,56 g des Formazancarbonsäurederivats wurden nur 1,7 g Rohprodukt erhalten.

Nach dem Kuppeln mit diazotierter Anthranilsäure musste, um die Carbonsäure in die Freiheit zu setzen, angesäuert werden. Beim Ansäuern des methanolisch wässrigen Reaktionsgemisches mit verdünnter Salzsäure, fiel ein brauner voluminöser Niederschlag aus.

Dieser wurde abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Nach mehrmaligen Umkristallisieren aus Methanol bis zur Schmelzpunktkonstanz lagen hellrote Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 181°C vor. Die Analysenwerte (CHN) standen gut im Einklang mit der erwarteten Formel:

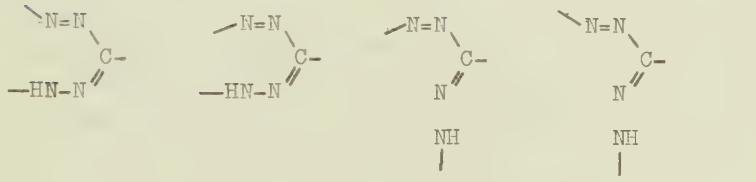


XXI.

Die Ausbeuten an analysenreiner Substanz aus 1,37 g Anthranilsäure und 3,65 g 1,5-Di-(p-:thoxyphenyl)-formazan-3-carbonsäure betrugen im ganzen nur 0,2g. Die Substanz löst sich in den üblichen organischen Medien je nach Konzentration orange bis rot. Die Halochromiefarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist wiederum gelbgrün. Auffallend ist die hypsochrome Verschiebung des längerwelligen Maximums, welches sich bei 419 mμ (in Alkohol) befindet. Bei der Formazylazobenzol-o-carbonsäure liegt das langwellige Maximum bei 433 mμ. Demnach würden die beiden Aethoxygruppen einen hypsochromen Effekt von 24 mμ hervorgerufen haben. Dies widerspricht allen bisherigen Erfahrungen.

R. Kuhn ist es bekanntlich gelungen zu zeigen, dass das Formazan in verschiedenen stereoisomeren Formen auftreten kann. Unter Einfluss von sichtbarem Licht verwandelt sich die stabile rote Form von Formazylbenzol (λ max. 495 mμ) in eine labile rote Form. Bei weiterem Belichten entsteht ein gelbes Isomer (λ max. 406 mμ), welches im Dunkeln rasch in eine zweite stabile gelbe Form übergeht, mit praktisch demselben Absorptionsmaximum. Im Dunkeln bildet sich aus der zweiten gelben Form langsam die stabile rote

Form zurück. Da die Substituenten an jeder der beiden Doppelbindungen in cis- oder syn- bzw. trans- oder anti-Stellung angeordnet sein können, sind tatsächlich vier Stereoisomere zu erwarten. Der stabilen roten Form sollen nach Kuhn und Weiz die trans-syn Form a, der unbeständigen roten Form die cis-syn Form b, der unbeständigen gelben Form die cis-anti Form c und der stabileren gelben Form die trans-anti Form d zuzuschreiben sein:

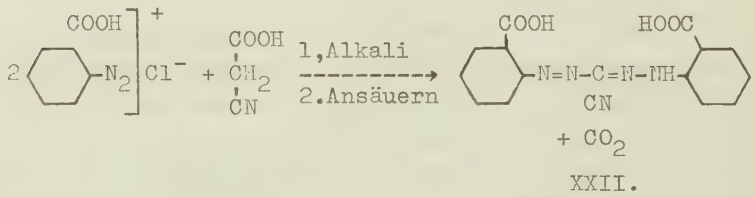


a trans-syn b cis-syn c cis-anti d trans-anti

Der Farbwechsel von rot nach gelb soll nach diesen Autoren dadurch verursacht sein, dass in den beiden roten Formen die farbvertiefend wirkende Wasserstoffbrücke vorhanden sei, während diese in den gelben Formen aus sterischen Gründen nicht auftreten könne. Sollte es sich bei unserem 1,5-Di-(äthoxyphenyl)-3-(o-carboxyphenylazo)-formazan tatsächlich um eine der gelben Formen handeln, so würde gegenüber dem 1,5-Diphenyl-3-o-carboxyphenylazo-formazan durch die beiden Aethoxygruppen doch ein batochromer Effekt eingetreten sein, da man annehmen darf, dass bei der gelben Form der Formazylbenzol-o-carbonsäure gegenüber der roten Form ein hypsochromer Effekt in der gleichen Grössenordnung vorhanden ist, wie zwischen der roten und gelben Form des Formazylbenzols (ca. 90 mμ in Aethanol).

Formazyl-o,o'-dicarbonsäuren bilden -wie im einleitenden Kapitel dargelegt wurde- mit Kupfer und Nickel sowie mit Kobalt und Chrom sehr stabile bicyclische bzw. tricyclische Komplexe mit meist schönen Nuancen von hoher Farbintensität. Trotzdem die bisherigen Ergebnisse mit der Formazylcarbonsäure und ihrem p-äthoxy-Derivat nicht ermutigend waren, untersuchten wir doch im Hinblick auf diese grosse Stabilität und Schönheit der Formazyl-o,o'-dicarbonsäure-Komplexe die Di-(2-carboxyphenyl)-formazan-3-carbonsäure (XXIII) auf ihre Kupplungsfähigkeit mit Diazoniumsalzen.

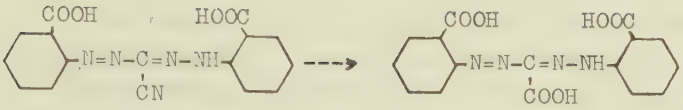
Als Ausgangsmaterial für diese Tricarbonsäure diente uns das 1,5-Di-(2-carboxyphenyl)-3-cyanformazan (XXII). Diese Substanz ist bereits in der grundlegenden Dissertation von V. Biro beschrieben. Sie wird dargestellt durch Kuppeln von 2 Mol diazotierter Anthranilsäure mit 1 Mol Cyanessigsäure in alkalischer Lösung:



XXII.

Wir haben die Vorschrift nachgearbeitet und können die Angaben von Biro bestätigen.

Aus diesem Cyanformazan lässt sich, wie wir fanden, die entsprechende Carbonsäure (XXIII) durch Verseifen mit 10%iger wässriger Kalilauge leicht darstellen:



XXIII.

Durch Umkristallisieren aus Aethylalkohol wird sie in Form schön ausgebildeter roter Kristallnadeln von Schmelzpunkt 188-189°C erhalten. Sie ist gut löslich in Methanol, Aethanol und in wässrigem Alkali, mässig löslich in Aether, Benzol, Aceton und Eisessig. Die Lösungen sind je nach Konzentration orangerot bis rot. Die alkoholische Lösung zeigt im sichtbaren Gebiet eine gut ausgebildete Bande mit λ max. 441 mμ. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist intensiv blauviolett.

Wir führten nun unter den üblichen Bedingungen eine Reihe von Kupplungsversuchen mit diazotiertem Anilin und p-Nitranilin durch. Entweder fand Kupplung leider überhaupt nicht oder nur in ganz untergeordnetem Umfang statt. Wir erhielten immer nur mehr oder weniger verunreinigtes Ausgangsmaterial zurück.

Nach diesen Befunden erscheint es nicht sehr wahrscheinlich, dass sich Formazan-3-carbonsäuren als passive Komponenten zur Synthese neuer Formazane unter technischen Gesichtspunkten eignen werden. Freilich sollte man sich durch solche pessimistische Prognosen nicht unbedingt von weiteren Versuchen abhalten lassen. Hätten sich die Formazylcarbonsäuren als kupplungsfreudiger erwieden, so wäre der Weg zu einer sehr grossen Zahl neuartiger Komplexbildner geöffnet gewesen. Im Hinblick auf diese Möglichkeit fühlten wir uns verpflichtet, die vorstehende Untersuchung durchzuführen, auf die

Gefahr hin, dass das Ergebnis den Erwartungen nicht entsprechen würde. Nach unseren Resultaten erscheint es ratsam, das Gebiet der bicyclischen und tricyclischen Komplexe bildenden Formazane zunächst in anderer Richtung auszubauen, nämlich durch die Synthese von Formazanen mit bisher noch nicht üblichen, heterocyclischen Endgliedern in 1,5-Stellung wie dem Benzimidazolrest, dem Pyridin-N-Oxydrest, dem Imidazolrest u.a. mehr. Mit dieser Untersuchung ist im Institut für Farbenchemie in Basel inzwischen begonnen worden.

Zusammenfassung

Formazylazobenzol lässt sich bekanntlich darstellen durch Einwirkung von Phenyldiazoniumsalz auf Formazylcarbonsäure. Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war zu prüfen, ob sich diese Reaktion in einfacher Weise auf andere Diazoniumsalze und substituierte Formazylcarbonsäuren übertragen lässt. Zutreffendenfalls wäre die Grundlage für spätere Arbeiten mit technischer Zielsetzung gegeben, weil dann der Weg zu zahlreichen, insbesondere komplexbildenden Formazanfarbstoffen gewiesen wäre.

Im einleitenden Kapitel wird ein kurzer Ueberblick über das Gebiet der Formazane gegeben. Die bisher bekannten Komplextypen werden etwas eingehender besprochen.

Die eigene Experimentalarbeit beginnt mit der Darstellung von Formazylazobenzol und der Untersuchung der Komplexbildung mit Cu^{II}-, Ni^{II}- und Co^{II}-Salzen. Mit Cupriacetat bildet sich der 1:1-Komplex des einwertigen Kupfers, wobei ein Teil des Formazylazobenzols unter Abspaltung einer Phenylazogruppe zu 2.3-Diphenyltetrazoliumsalz oxydiert wird. Bei der Oxydation mit Bleitetraacetat entsteht dagegen 2.3-Diphenyl-5-phenylazotetrazoliumsalz. Vermutlich wird die Abspaltung der Phenylazogruppe durch das Kupfer katalysiert. Mit Nickel- und Kobaltsalzen entstehen normale 1:2-Komplexe mit isolierten Ringsystemen vom sog. Hunter-Typus.

Sodann wird die Komplexbildung bei der Formazylcarbonsäure untersucht. Die Analysenwerte für den 1:1 Cupro-Komplex und den betainartigen 1:1 Cupri-Komplex bzw. das Cuprisalz des 2:1 Cupri-Komplexes liegen so nahe

beieinander, dass die Analyse des schwer zu reinigenden Komplexes keine Entscheidung zulässt. Im Cuprisalz des 2:1 Cupri-Komplexes müsste das ionisch gebundene Kupfer mit Natriumcarbonat sich gegen Natrium austauschen lassen. Dieser Nachweis scheitert an der Alkaliempfindlichkeit des Komplexes. Da der Nickelkomplex der Formazylcarbonsäure ausserordentlich schwer löslich ist, wird der in organischen Medien besser lösliche Komplex der 1,5-Di-(p-äthoxyphenyl)-formazan-3-carbonsäure näher untersucht. Es handelt sich um einen normalen 2:1-Komplex vom Hunter-Typus; die Carboxylgruppe beteiligt sich nicht an der Komplexbildung.

Anschliessend wird versucht, neuartige Derivate des Formazylazobenzols darzustellen. Als passive Komponenten werden angewandt die Formazylcarbonsäure, die 1,5-Di-(p-äthoxyphenyl)-formazan-3-carbonsäure und die 1,5-Di-(o-carboxyphenyl)-formazan-3-carbonsäure, als aktive Komponenten die Diazoniumsalze von Anilin, o-Anisidin, Anthranilsäure und p-Nitroanilin.

Bei der Formazylcarbonsäure gelingt die Kupplung ausser mit Phenyldiazoniumsalz (s.o.) auch mit den Diazoniumsalzen, ~~dem~~ des o-Anisidin und Anthranilsäure. Das 1,5-Diphenyl-3-(o-methoxyphenylazo)-formazan liefert bei der Oxydation das entsprechende Tetrazoliumsalz ohne Abspaltung der Phenylazogruppe. Das 1,5-Diphenyl-3-(o-carboxyphenylazo)-formazan ist ein starker Komplexbildner. Untersucht werden der Kupfer-, Nickel- und Kobalt-Komplex. In diesen Komplexen ist das Metall in zwei orthokondensierte Nebenvalenzringsystemen eingebaut wie bei den Komplexen aus 1-(o-carboxyphenyl)-3,5-diphenyl-formazan. Der Kupfer-Komplex enthält zweiwertiges Kupfer. Bei seiner Bildung entsteht als Nebenprodukt das entsprechende Tetrazoliumsalz ohne Abspaltung einer Phenylazogruppe. Das gleiche Tetrazoliumsalz lässt sich auch aus dem For-

mazan mit Bleitetraacetat bequem darstellen. Im Nickel-Komplex begünstigt die mesoständige Phenylazogruppe die Ausfüllung der koordinativen Lücke. Er wird in der Form des roten Pyridin-Adduktes isoliert. Der grüne Komplex mit koordinativer Lücke lässt sich nur in Lösung bei hoher Temperatur beobachten. Der Kobalt-Komplex ist ein anionischer 2:1-Komplex des dreiwertigen Kobalts. Wie die Kobalti-Komplexe der o-Hydroxy-o'-carboxy-azofarbstoffe besitzt er Sandwichstruktur. Dies ergibt sich aus der Zerlegung in zwei isomere Farbstoffe in Form der p-Chlor-diäthylbenzylaminsalze. Beide Isomere sind sogar gegen kalte, konzentrierte Schwefelsäure beständig.

Negativ verliefen die Versuche zur Kupplung von Formazylcarbonsäure mit diazotiertem p-Nitroanilin.

Die 1,5-Di-(p-äthoxyphenyl)-formazan-3-carbonsäure verhält sich ähnlich wie die Formazylcarbonsäure selbst. Die Reaktionen mit diazotiertem o-Anisidin und diazotierter Anthranilsäure verlaufen erfolgreich, die Kupplung mit diazotiertem p-Nitroanilin gelingt nicht.

Die Kupplungsversuche mit 1,5-Di-(o-carboxyphenyl)-formazan-3-carbonsäure verlaufen sämtliche negativ.

Die Methode der Synthese von Derivaten des Formazylazobenzols aus Diazoniumsalzen und Formazylcarbonsäure ist ausbaufähig, versagt aber in manchen Fällen.

Experimenteller Teil

I. Formazylcarbonsäureäthylester

Nach E. Bamberger, E.W. Wheelwright: J. prakt. Chem. (2) 65, 123 (1902)

Es wird die Lösung von 9,3 g reinem Anilin (0,1 Mol) in 27,6 ml konz. Salzsäure und 55 ml Wasser mit der Lösung von 6,9 g (0,1 Mol) Natriumnitrit in 25 ml Wasser bei -3 bis 3°C diazotiert.

In diese Diazoniumlösung werden 375 ml gut gekühlte, mit Eisstücken versetzte 20%-ige Natronlauge eingerührt. In dieses Gemisch lässt man bei einer 0-3°C nicht übersteigenden Temperatur die frisch bereitete Lösung von 7,5 g (0,058 Mol) Acetessigester in 125 ml 10%-iger Natronlauge unter fleissigem Rühren hinzufliessen.

Der Gefässinhalt wird rasch rot und nach einigen Minuten scheidet sich an der Oberfläche und am Rührer ein dunkelrotes, metallisch blauviolett glänzendes halbfestes Harz ab, das nach kurzer Zeit erstarrt. Noch während der Reaktionszeit wird die Hauptmenge des Niederschlages herausgenommen und auf eine Nutsche gebracht. Das Reaktionsgemisch wird noch 2-3 Stunden bei 0 bis 3°C belassen. Der noch ausgefallene Niederschlag wird durch eine Nutsche abgesaugt, zerdrückt und gründlich mit Eiswasser gewaschen. Das Rohprodukt wird 6 Stunden bei Zimmertemperatur im Exikator bei 11-12 mm Hg über Phosphorpentoxid getrocknet. Rohausbeute 15 g (ca. 85% der Theorie). Das Rohprodukt schmilzt bei 98-103°C. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus

Aethanol werden 9,8 g (57,5% der Theorie) reiner Formazylcarbonsäureäthylester von 114-116°C Schmelzpunkt erhalten (Lit. 114,5-115,5°C).

Formazylcarbonsäureäthylester löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln gut mit roter Farbe. Mit konz. Schwefelsäure gibt es violette Halochromie.

λ max.: 440 mμ (in Aethanol)

II. Formazylcarbonsäure

Nach E. Bamberger, E.W. Wheelwright: J. prakt. Chem. (2) 65, 123 (1902)

Es werden 9,8 g (0,027 Mol) Formazylcarbonsäureäthylester in heissem Aethanol gelöst und nach Zugabe von 10 ml 33%-iger Natronlauge 10 Minuten lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Gefässinhalt fest. Eine Probe gibt mit Wasser eine fast klare Lösung. Sie wird mit 2-n Schwefelsäure angesäuert, wobei Formazylcarbonsäure als ein voluminöser, kirschroter Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aethanol liegen 8,1 g reine Formazylcarbonsäure von 158°C Schmelzpunkt vor. (Ausbeute 91% der Theorie).

Formazylcarbonsäure löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe. Mit konz. Schwefelsäure gibt es violette Halochromie. In verdünnter Natronlauge löst sie sich mit roter Farbe.

λ max.: 433 mμ (in Aethanol)

III. Formazylazobenzol

Nach E. Bamberger, E.W. Wheelwright: J. prakt. Chem. (2) 65, 138 (1902) mit einigen Präzisierungen.

4 g (0,016 Mol) Formazylcarbonsäure werden mit 8 ml 2-n Natronlauge versetzt und erwärmt. Dann mit 500 ml Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung, welche sich in einer Kältemischung befindet, wird eine Diazoniumsalzlösung aus 1,4 g Anilin, 12 ml konz. Salzsäure und 1,1 g Natriumnitrit, welche mit 200 ml 2-n Natronlauge versetzt wird, unter starkem Rühren langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 0°C noch weitere 4 Stunden gerührt und dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das Formazylazobenzol scheidet sich als dunkelroter Niederschlag ab. Der Niederschlag wird abgenutscht und mit viel Wasser neutralgewaschen.

Rohausbeute 4,15 g von 145-150°C Schmelzpunkt. Reines Formazylazobenzol wird nach 4-maligem Umkristallisieren aus abs. Aethanol erhalten. Schmelzpunkt 161°C (Lit. 162°C). Schön ausgebildete, bronzeglänzende Blättchen, welche sich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer, durch wenig Wasser in blau, violett und schliesslich rot umschlagende Farbe auflösen. In heissem Aethanol mässig, in kaltem sehr schwer löslich. Gut löslich ist Formazylazobenzol in Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig mit roter-Farbe.

λ max.: 337, 406, 455 mμ (in Aethanol)
λ max.: 344, 397, 472 mμ (in Benzol)

IV. Kupferkomplex des Formazylazobenzols

Zu einer Lösung von 0,98 g (0,003 Mol) Formazylazobenzol in 75 ml siedendem Aethanol wird eine alkoholische Lösung von 0,6 g Kupferacetat (0,003 Mol) $(CH_3COO)_2Cu\ 1H_2O$ und 1,5 g Natriumacetat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer bis zu 1/4 des Volumens abdestilliert und die eingeengte Lösung mit 100 ml Wasser versetzt. Der ausgeschiedene Kupferkomplex wird abfiltriert, zuerst mit kalter 5%-iger Essigsäure, dann mit viel heissem Wasser und zuletzt mit heissem Aethanol ausgewaschen. Zur Analyse wurde 6 Stunden bei 80°C und bei 0,001 mm Hg getrocknet. Ausbeute 0,9 g. Der Komplex ist bei 350°C noch nicht geschmolzen.

Der Komplex ist im Wasser, Methanol, Aethanol und Eisessig unlöslich, gut löslich in Benzol, Chloroform, Dimethylformamid mit stumpfvioletter Farbe. Die Lösung in Pyridin ist violettrot.

Verhalten gegen Säuren: Der Komplex wird von kaltem und heissem Eisessig nicht angegriffen. Die benzolische Lösung ändert -bei versetzen mit dem gleichen Volumen Eisessig- ihre Farbe nicht. In konz. Schwefelsäure ist die Lösungsfarbe grünblau, in konz. Salzsäure violett.

In Pyridin hat die Lösung zwei Absorptionsmaxima bei 405 und 476 mμ und in Benzol bei 392, 460 mμ. Die Absorptionsbande ist ausserordentlich breit und sinkt nach längeren Wellen nur langsam ab.

$C_{19}H_{15}N_6Cu$ (390,9)

Ber.:	C 58,36	H 3,87	N 21,50	Cu 16,27%
Gef.:	57,93	3,68	21,2	16,0 %

V. 2,3-Diphenyl-tetrazoliumperchlorat

Zu einer Lösung von 0,98 g Formazylazobenzol in 75 ml siedendem Aethanol wird eine alkoholische Lösung von 0,6 g Kupfer-(II)-Acetat und 1,5 g Natriumacetat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer bis zu 1/4 des Volumens abdestilliert, die eingeengte Lösung mit 100 ml Wasser versetzt. Der ausgeschiedene Kupferkomplex wird abfiltriert und das Filtrat ungefähr auf 20 ml eingeengt. Durch Zusatz von wenigen Tropfen konz. Natriumperchloratlösung wird das Tetrazoliumperchlorat ausgefällt. Ausbeute 0,2 g Rohprodukt. Das Perchlorat wird aus Wasser viermal umkristallisiert und im Hochvakuum bei 0,001 mm Hg und 80°C während 12 Stunden getrocknet.

Weisse, am Licht gelb werdende Würfel, welche bei 225°C schmelzen.

λ max.: 266, 295 mμ (in Wasser)

$C_{13}H_{11}ClN_4O_4$ (322,7)

Ber.:	C 48,4	H 3,4	N 17,36	Cl 11,0%
Gef.:	48,0	3,2	17,3	11,0%

VI. 3-Phenylazo-1,5-diphenyltetrazolium-perchlorat

0,98 g (0,003 Mol) Formazylazobenzol werden im 10 ml Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 3,5 g Bleitetraacetat (Merck ca. 85%-ig, mit Essigsäure angefeuchtet) in 10 ml Chloroform unter Rühren vereinigt. Die Reaktionslösung erwärmt sich ein wenig. Man lässt sie 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Die Farbe der Lösung ändert sich von intensiv rot nach hell orangerot. Dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der zurückbleibende, dunkel sirupartige Rückstand wird

in 20 ml heissem Wasser aufgenommen. Aus der filtrierten wässrigen Lösung wird mit wenigen Tropfen gesättigter Natriumperchloratlösung das Perchlorat ausgefällt. Das Rohprodukt (1,2 g) zeigt zunächst einen unscharfen Schmelzpunkt von 205-210°C. Nach dem Umkristallisieren aus wässrigem Pyridin (Wasser-Pyridin 20:3) unter Zusatz von Tierkohle steigt der Schmelzpunkt auf 226-230°C an. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Methanol bleibt er bei 251-252°C konstant.

Gelbe, glänzende, schön ausgebildete Kristalle. Gut löslich in Pyridin, Methanol, Aethanol, Aceton, Wasser.

λ max.: 328 mμ, min.: 251 mμ (in Wasser)

Ber.: C 53,5 H 3,5 Cl 8,3 N 19,7%

Gef.: 53,3 3,9 8,3 19,5%

$C_{19}H_{15}ClN_6O_4$ (426,8)

VII. Nickelkomplex des Formazylazobenzols

0,66 g Formazylazobenzol (0,002 Mol) werden in 30 ml Aceton gelöst und die konzentrierte, wässrige Lösung von 0,25 g Nickelacetat (0,001 Mol) $((CH_3COOH)_2Ni\ 4H_2O)$ zugefügt. Die Reaktionslösung wird 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die zunächst dunkelrote Lösung nimmt bald braunrote Farbe an unter Abscheidung eines grünbraunen, kristallinen Niederschlages. Dieser wird abfiltriert, zuerst mit ca. 0,01-n Salzsäure, dann mit destilliertem Wasser und zuletzt mit Aethanol mehrmals ausgewaschen. Vor der Analyse wird der Komplex während 12 Stunden in Hochvakuum bei 80°C und 0,001 mm Hg getrocknet. Grünbraune, kristalline Nädelchen, die bei 350°C noch nicht geschmolzen sind. Ausbeute 0,75 g).

Der Komplex ist in Wasser, Methanol, Aethanol, Aceton, Petrolaether unlöslich; in Benzol, Chloroform, Dimethylformamid, Dioxan löst er sich mit braunroter Farbe. Die Lösung in Pyridin ist rotbraun.

Verhalten gegen Säuren: Der Komplex ist mässig löslich in kaltem Eisessig mit rotbrauner Farbe, wechselt aber nach einigen Stunden nach rot. (Aufspaltung). In heissem Eisessig löst sich der Komplex mit roter Farbe. In konz. Schwefelsäure ist die Lösungsfarbe grünblau, in konz. Salzsäure violett.

λ max.: 358, 473, 732 mμ (in Benzol)

$C_{38}H_{30}N_{12}Ni$ (713,5)

Ber.:	C	63,97	H 4,24	N 23,5%
Gef.:		63,96	4,22	23,2%

VIII. Kobaltkomplex des Formazylazobenzols

0,66 g Formazylazobenzol (0,002 Mol) werden in 50 ml Aethanol gelöst und die konzentrierte, wässrige alkoholische Lösung von 0,25 g (0,001 Mol) Kobaltacetat ($(CH_3COO)_2Co\ 4H_2O$) zugefügt. Die Reaktionslösung wird 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die zunächst dunkelrote Lösung nimmt bald braunrote Farbe an unter Abscheidung eines braunen kristallinen Niederschlages. Dieser wird abfiltriert, zuerst mit kaltem Aethanol, nachher mit 5%-iger kalter Essigsäure und zuletzt mit destilliertem Wasser mehrmals ausgewaschen. Vor der Analyse wird während 12 Stunden in Hochvakuum bei 80°C und 0,001 mm Hg getrocknet. Braune, kristalline Nädelchen, die bei 350°C noch nicht geschmolzen sind. Ausbeute 0,6 g.

Der Komplex ist in Wasser und Aethanol unlöslich, etwas löslich in Aceton, besser in Benzol, Dime-

thylformamid, Chloroform und zwar mit brauner Farbe. Die Lösung ist in Pyridin braunstichig rot.

Verhalten gegen Säuren: Der Komplex ist etwas löslich in kaltem Eisessig mit braunroter Farbe. Die Farbe schlägt nach längerer Zeit nach rot um (Aufspaltung). In heissem Eisessig löst sich der Komplex mit roter Farbe. In Konz. Schwefelsäure ist die Lösungsfarbe grünblau, in konz. Salzsäure violett.

λ max.: 327, 420 mμ (in Pyridin)
λ max.: 334, 413 mμ (in Benzol)

$C_{38}H_{30}N_{12}Co$ (713,7)

Ber.:	C 63,9	H 4,2	N 23,5	Co 8,2%
Gef.:	63,2	4,3	23,3	7,7%

IX. Kupferkomplex der Formazylcarbonsäure

1,35 g (0,005 Mol) Formazylcarbonsäure werden in 150 ml Aethanol gelöst und mit 1,31 g (0,005 Mol) Cu-II-Acetylacetonat in 200 ml Aethanol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde lang bis zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit ändert sich die Farbe der Lösung von rot nach braunviolett. Das Lösungsmittel wird anschliessend abdestilliert. Der Rückstand wird zuerst mit Wasser und nachher mehrmals mit Aethanol ausgekocht. Das in Wasser und Aethanol unlösliche Komplexsalz bleibt als dunkelbraunes Pulver zurück, welches bei 350°C noch nicht geschmolzen ist. Die Substanz ist hygroskopisch.

Das Komplexsalz ist im Aethanol, Methanol, Benzol, Aceton, Chloroform, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Methylenchlorid, Nitromethan unlöslich. Es ist löslich in Pyridin im ersten augenblick mit roter Farbe, die in weniger als einer Minute über violett nach blau um-

schlägt. Bei Zimmertemperatur bleibt die blaue Farbe mehrere Stunden bestehen. Wird die Lösung etwas erwärmt, so geht die Farbe in blaugrün und schliesslich in blassgrün über. In kaltem Dimethylformamid löst sich das Komplexsalz nicht, in warmem mit blauvioletter Farbe, welche nach einigen Minuten verblasst. In alkoholischer Natronlauge löst es sich mit intensiv violetter Farbe, welche bei Erwärmen völlig verblasst. In wässriger Natronlauge löst es sich in der Kälte mit roter Farbe, bei Erwärmen entfärbt sich die Lösung.

λ max.: 403, 595 mμ (in Pyridin)

$C_{14}H_{11}N_4O_2Cu$ (330,8)

Ber.: C 50,8 H 3,35 N 16,93 Cu 19,2%

Gef.: 51,4 3,4 16,8 19,25%

oder

$C_{28}H_{20}N_8O_4Cu_2$ (659,58)

Ber.: C 51,0 H 3,05 N 16,98 Cu 19,25%

X. Nickelkomplex des 1,5-Di-(p-äthoxyphenyl)-3-carbonsäure-formazans

1,78 g (0,005 Mol) 1,5-Di-(p-äthoxyphenyl)-3-carbonsäure-formazan werden in 200 ml Aethylalkohol in der Siedehitze gelöst. Zu dieser Lösung gibt man zuerst 5 ml 1-n Natriumhydroxyd und dann eine Lösung von 0,625 g (0,0025 Mol) Nickelacetat in 30 ml Aethylalkohol. Nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluss ist die Farbe der Reaktionslösung braungrün, nach weiteren zwei Stunden dunkelgrün. Anschliessend werden 2/3 des Aethylalkohols abdestilliert, der ausgefallene schwarzgrüne kristalline Komplex abfiltriert und im Vakuumexikator getrocknet.

Zur Reinigung wird die Chloroformlösung des Rohproduktes auf eine kurze Säule (4 cm Höhe, 5 cm Ø) aus

Alox (Woelm, Basis, Aktivität I) gegeben und mit Chloroform nachgewaschen. Vor der festhaftenden grünen Schicht des Komplexes wandert eine geringfügige orangerote Zone rasch durch die Säule. Es wird solange Chloroform zugegeben, bis diese Fraktion ausgewaschen ist. Dann wird mit Methylalkohol eluiert, die Lösung zur Trockne verdampft und der mikrokristalline Rückstand im Hochvakuum von 0,001 mm Hg bei 80°C 12 Stunden getrocknet. Das Produkt ist bei 350°C noch nicht geschmolzen.

Der Komplex ist unlöslich in Benzol, etwas löslich in Wasser, mässig löslich in Aethanol, besser in Methanol und zwar mit grüner Farbe. Die Lösung in Pyridin ist olivegrün, diejenige in Dimethylformamid gelbgrün. In Eisessig löst er sich bei Zimmertemperatur grün, bei Erwärmen schlägt die Farbe nach rot um. (Aufspaltung).

Ergebnis der Elektrophorese: Puffer 0,1 molare Natriumacetat in Pyridin-Wasser 1:1, Stromstärke 4 mA. Der Komplex wandert einheitlich zur Anode mit einer Geschwindigkeit von 2,5 cm/h.

λ max. 264, 287, 365, (402), 708 mμ (in Wasser)
λ max. 271, 281, 363, (405), 715 mμ (in Alkohol)
λ max.: 369, (410), 725 mμ (in Pyridin)

$C_{36}H_{36}N_8O_8Na_2Ni$ (813,4)

Ber.:	C	53,1	H	4,45	N	13,8,	Na	5,68	Ni 7,3%
Gef.:		52,1		5,4		12,8		6,1	8,3%

XI. 1,5-Di-phenyl-3-(o-methoxyphenylazo)-formazan

In 30 ml Wasser und 3 ml konzentrierter Salzsäure werden 1,25 g (0,01 Mol) o-Anisidin zur Lösung gebracht und bei 0-3°C mit 0,7 g Natriumnitrit in

10 ml Wasser diazotiert.

Andererseits werden 2,68 g (0,01 Mol) Formazylcarbonsäure in 100 ml 2,5%iger methanolischer Natronlauge gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird dann die Diazoniumlösung unter starkem mechanischen Rühren langsam zugefügt. Nach einer Stunde wird das Kühlbad weggenommen und weitere 4 Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt; anschliessend wird die Lösung 12 Stunden stehengelassen. Die Lösungsfarbe ändert sich während dieser Zeit von violettrot nach dunkelrot. Das Methanol wird zur Hälfte abdestilliert, wobei das Formazan ausfällt. Der Niederschlag wird mit Wasser alkalifrei gewaschen und im Vakuumexikator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das ungereinigte Formazan (1,7 g) schmilzt bei 80°C.

Nach mehrmaligen Umkristallisieren aus Methanol liegt das reine Formazan (1,5 g) in Form dunkelroter, bronzeglänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 116°C vor. Es löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger gut mit roter Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelgrüner, in alkoholischer Natronlauge mit roter Farbe.

λmax. 337, 411, 456 mμ (in Aethanol)

$C_{20}H_{18}N_6O$ (358,4)

Ber.:	C 67,02	H 5,06	N 23,45%
Gef.:	67,01	4,97	23,46%

XII. 2,3-Diphenyl-5-(o-methoxyphenylazo)-tetrazoliumperchlorat

0,36 g (0,001 Mol) 1,5-Diphenyl-3-(o-methoxyphenylazo)-formazan werden in 10 ml Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 1,5 g Bleitetraacetat (ca.85%ig

mit Essigsäue angefeuchtet) in 5 ml Chloroform versetzt. Man lässt das Gemisch eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Die Lösungsfarbe ändert sich während dieser Zeit von rot nach hellorange. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig abdestilliert. Der zurückbleibende, sirupartige Rückstand wird in 30 ml heissem Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und nach dem Abkühlen mit einigen Tropfen gesättigter, wässriger Natriumperchloratlösung versetzt. Das Tetrazoliumsalz fällt als gelber, z.T. kristalliner Niederschlag aus. Umkristallisieren aus Wasser-Pyridin 10:1. Gelbe Kristalle von Schmelzpunkt 115°C. Das Tetrazoliumsalz ist löslich in Methanol, Aethanol, Aceton, Pyridin, Wasser mit hellorangegelber Farbe.

λ max. 330 mμ, λ min. 253 mμ (in Wasser)

$C_{20}H_{17}ClN_6O_5$ (460,9)

Ber.: Cl 7,7 N 18,2%

Gef.: 7,7 17,9%

XIII. 1,5-Diphenyl-3-(o-carboxyphenylazo)-formazan

13,7 g (0,1 Mol) Anthranilsäure werden in ein Gemisch von 25 ml konzentrierter Salzsäure und 30 g feinpulverisiertem Eis unter stetem Rühren zur Vermeidung der Klumpenbildung eingestreut. Das Chlorhydrat wird mit einer Lösung von 7,5 g Natriumnitrit mit 15 ml Wasser diazotiert, wobei darauf zu achten ist, dass sich die Temperatur zwischen 0- -5°C hält.

Andererseits werden 26,8 g (0,1 Mol) Formazylcarbonsäure in 600 ml Methanol kalt gelöst und dazu eine Lösung von 25 g Natriumhydroxyd in 400 ml Methanol hinzugefügt.

Zu der auf -5°C abgekühlten alkalischen Formazylcarbonsäurelösung wird dann die Diazoniumlösung langsam zugetropft, wobei eine leichte Erwärmung und ein Aufschäumen zu beobachten ist. Nach Zugabe der Diazoniumsalzlösung wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei -5°C weitergerührt. Anschliessend wird das Gemisch in gut gekühlt, verdünnte Schwefelsäure langsam hineingerührt, wobei das 1,5-Diphenyl-3-(o-carboxyphenylazo)-formazan als braunroter Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt zwischen 125-150°C. Erhalten wurden 25 g Rohprodukt.

Das reine Formazan wird erhalten durch Umkristallisieren, zuerst aus Aceton-Wasser und anschliessend aus Aethanol-Wasser. Es bildet dann dunkelrote metallisch glänzende Stäbchen oder Nadeln von 187°C Schmelzpunkt.

Das Formazan ist in Methanol, Aethanol mässig, in Aceton gut löslich mit roter Farbe. Schwer löslich ist es in Ligroin. In Wasser ist es unlöslich, in verdünnter Natronlauge löst es sich unter Salzbildung ebenfalls mit roter Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt es blaue Halochromie.

λ max.: 329, Schulter bei 410, 443 mμ (in Aethanol)

$C_{20}H_{16}N_6O_2$ (372,4)

Ber.:	C 64,5	H 4,3	N 22,5%
Gef.:	64,7	4,7	22,4%

XIV. Kupferkomplex des 1,5-Diphenyl-3-(o-carboxyphenylazo)-formazan

Zu einer Lösung von 1,49 g (0,004 Mol) Formazan (XIII) in 150 ml Aethanol wird eine alkoholische

Lösung von 0,8 g (0,004 Mol) Kupferacetat $((CH_3COO)_2 CuH_2O)$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die zunächst dunkelrote Lösung nimmt allmälich braunviolette Farbe an. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird zuerst mit 200 ml destilliertem Wasser (in der wässrigen Lösung ist das entsprechende Tetrazoliumsalz enthalten), dann mit 100 ml 3%iger heisser Essigsäure und zuletzt mit 200 ml Aethanol ausgekocht. Zur Reinigung wird der Komplex in viel Aethanol gelöst und in der Siedehitze langsam mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Der Komplex scheidet sich als braunschwarzes Kristallpulver ab. Zur Analyse wurde 12 Stunden lang bei 80°C und 0,01 mm Hg über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 1,5 g. Der Komplex ist bei 350°C noch nicht geschmolzen.

Der Komplex ist in Wasser, Chlorbenzol, Petroläther unlöslich. Er ist löslich in Methanol, Aethanol, Aceton, Benzol, Dimethylformamid mit braunvioletter Farbe. Die Lösung in Pyridin und 1-n Natriumhydroxyd ist weinrot. In Eisessig löst er sich mit roter, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

λ max.: 436, 524 mμ (in Aethanol)

$C_{20}H_{14}N_6O_2Cu$ (433,9)

Ber.: C 55,4 H 3,25 N 19,37 Cu 14,64%

Gef.: 52,0 3,3 17,6 16,8 %

oder

$C_{20}H_{14}N_6O_2Cu \cdot 1\ H_2O$ (451,9)

Ber.: C 53,3 H 3,6 N 18,6 Cu 14,1%

XV. 2,3-Diphenyl-5-(o-carboxyphenylazo)-tetrazolium-perchlorat

a) Aus 1,5-Diphenyl-3-(o-carboxyphenylazo)-formazan durch Oxydation mit Kupfer-II-Acetat.

Das beim Auskochen des rohen Kupferkomplexes (XIV) (siehe Seite) mit Wasser erhaltene Filtrat wird nach dem Erkalten mit einigen Tropfen konzentrierter Natriumperchloratlösung versetzt, wobei das Tetrazoliumperchlorat ausfällt. Es wird aus Wasser unter Zugabe von einigen Tropfen Perchlorsäure zweimal umkristallisiert und im Hochvakuum bei 0,001 mm Hg und 80°C 12 Stunden lang über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Gelbe kristalline Würfel von 158-160°C Schmelzpunkt. Das Tetrazoliumsalz ist löslich in Methanol, Aethanol, Aceton, Pyridin und heissem Wasser mit blassgelber Farbe.

λ max.: 330 mμ, min.: 267 mμ (in Wasser)

$C_{20}H_{15}ClN_6O_6$ (470,8)

Ber.:	C 51,0	H 3,2	Cl 7,5	N 17,8%
Gef.:	53,0	3,1	6,3	18,2%

b) Aus 1,5-Diphenyl-3-(o-carboxyphenylazo)-formazan durch Oxydation mit Bleitetraazetat.

1 g 1,5-Diphenyl-3-(o-carboxyphenylazo)-formazan wird in 15 ml Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 3 g Bleitetraacetat in 10 ml Chloroform unter Rühren vereinigt. Dabei erwärmt sich die Reaktionslösung leicht. Man lässt sie 30 min stehen und destilliert dann im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel ab. Der sirupartige Rückstand wird in 30 ml heissem Wasser aufgenommen und die Lösung filtriert. Durch Zusatz von konzentrierter Natriumperchloratlösung wird das Tetrazoliumper-

chlorat ausgefällt. Es wird aus Wasser unter Zugabe von einigen Tropfen Perchlorsäure zweimal umkristallisiert und im Hochvakuum bei 0,001 mm Hg und 80°C 12 Stunden lang über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Gelbe kristalline Würfel von 158-160°C Schmelzpunkt. Das Tetrazoliumsalz ist löslich in Methanol, Aethanol, Aceton, Pyridin, Wasser mit blassgelber Farbe.

λ max.: 329 mμ, λ min.: 259 mμ (in Wasser)

Mit dem nach a) dargestellten Präparat keine Schmelzpunkterniedrigung. Die Absorptionskurven beider Substanzen zeigen den gleichen Verlauf.

c) 1,5-Diphenyl-3-(o-carboxyphenylazo)-formazan durch Reduktion der entsprechenden Tetrazoliumsalze (a & b).

Dieser Versuch wurde durchgeführt sowohl am Tetrazoliumsalz, das durch Oxydation des Formazans mit Bleitetraacetat erhalten war, als auch bei demjenigen, welcher bei der Kupferkomplexbildung entstanden war.

50 mg Tetrazoniumsalz werden in 15 ml Pyridin und 15 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 100 mg Ascorbinsäure in 5 ml Wasser versetzt. Anschliessend wird solange verdünnte Natronlauge zugegeben, bis der Farbton nach rot umgeschlagen ist. Die Reaktionsmischung wird 30 min lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei ein roter, voluminöser Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird zweimal aus Aethanol umkristal-

lisiert. Es bildet dann rote Stäbchen von 186°C Schmelzpunkt. Mit konzentrierter Schwefelsäure grünblaue Halochromie.

λ max.: 333, (Schulter bei 410), 441 mμ (in Aethanol)

Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Absorptionsmaxima und die Halochromiefarbe zeigen, dass das oben beschriebene Formazan identisch ist mit dem nach Seite hergestellten 1,5-Diphenyl-3-(o-Carboxyphenylazo)-formazan (XIII).

XVI. Nickelkomplex des 1,5-Diphenyl-3-(o-carboxyphenylazo)-formazan

0,75 g (0,002 Mol) Formazan (XIII) werden in 100 ml Aethanol gelöst und die konzentrierte, wässrig-alkoholische Lösung von 0,5 g (ca. 0,002 Mol) Nickelacetat ($(CH_3COO)_2Ni\ 4\ H_2O$) zugefügt. Die Reaktionslösung wird 30 min lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die zunächst rote Lösung nimmt bald grünbraune Farbe an unter Abscheidung eines grünbraunen kristallinen Niederschlages. Dieser wird abfiltriert zuerst mit 2,5%iger kalter Essigsäure, dann mit heissem Wasser und zuletzt mit heissem Aethanol mehrmals ausgewaschen. Schliesslich wird während 12 Stunden in Hochvakuum bei 80°C und 0,001 mm Hg getrocknet. Grünbraune, kristalline Nädelchen, die bei 350°C noch nicht geschmolzen sind. Ausbeute 0,75 g.

Der Komplex ist im Wasser unlöslich, in Methanol, Aethanol, Aceton, Benzol, Dimethylformamid löst er sich mit braunroter Farbe. In 1-n Natriumhydroxyd ist er etwas löslich mit orangeroter Farbe. Die Lösung in Pyridin ist intensiv rot.

Verhalten gegen Säuren: Der Komplex bildet sich in siedendem Eisessig. In konzentrierter Schwefel-

säure löst er sich zuerst mit blauer Farbe, aber nach einigen Minuten wechselt er nach grünblau. (Farbe des Grundformazans).

Pyridinadditionsprodukt: Das Rohprodukt wird in 20 ml heissem Pyridin gelöst und die filtrierte Lösung in der Siedehitze ganz langsam mit 200 ml heissem Wasser versetzt, wobei sich der Komplex kristallin abscheidet. Nach dem Erkalten wird er abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Durch zweimalige Wiederholung der Umkristallisation erhält man den Komplex als braunschwarzes Kristallpulver mit bronzenem Oberflächenglanz. Das Präparat ist besser löslich als der ursprüngliche Komplex. Die subjektiven Farbtöne der Lösungen des Pyridinadditionsproduktes sind praktisch dieselben, wie beim nicht mit Pyridin behandelten Komplex.

λ max.: 470 mμ (keine Schulter) (in Aethanol) ausgemessen vor der Umkristallisation aus Pyridin

λ max.: 455 mμ (Schulter bei 565 mμ) (in Aethanol nach Umkristallisation aus Pyridin)

($C_{20}H_{14}N_6O_2Ni$) (508,15) $C_{25}H_{19}N_7O_2Ni$

Ber.: C 59,1 H 3,8 Ni 11,5%

Gef.: 60,1 3,9 11,0%

XVII. Kobalt-III-komplex des 1,5-Diphenyl-3-(o-carboxyphenylazo)-formazans

P-chlorbenzyl-diäthylamoniumsalz: 0,74 g (0,002 Mol) 1,5-Diphenyl-3-(o-carboxyphenylazo)-formazan und 0,2 g p-Chlorbenzyl-diäthylamin werden in 30 ml Aethanol zum Sieden erhitzt und mit 0,36 g (0,01 Mol) Kobalt-III-acetylacetonat in 20 ml Aethanol versetzt. Die Farbe der Reaktionslösung wechselt dabei von rot nach braunrot. Nach 30 min Sieden wird sie filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert.

Bei der Elektrophorese wandert das Komplexsalz an die Anode und trennt sich in zwei Isomeren, ein grüngelbes und ein rotes auf. Die Wanderungsgeschwindigkeit des roten Komponenten (Komplex A) beträgt 19 mm/h, diejenige von der grüngelben Komponente (Komplex B) 26 mm/h. Puffer: 0,1 molares Natriumacetat in Pyridin-Wasser 1:1, Stromstärke 5-7 mA.

Die Isomeren konnten durch fraktionierte Kristallisation des Rohproduktes nicht getrennt werden. Die Trennung erfolgte durch zweimalige Säulenchromatographie an Alox (Woelm, neutral, Aktivität I). Als Entwickler wurde Methanol-Aethanol 1:1 verwendet. Die Laufzeit beträgt für 100 mg Substanz bei einer Säulengrösse von 15 cm Höhe und 3 cm Ø ungefähr 20 Stunden. Die erste Fraktion besteht aus dem roten Isomer (Komplex A), die zweite aus dem grüngelben.(Komplex B).

Die so getrennten Isomeren erwiesen sich bei der Dünnschichtchromatographie als einheitlich. Auf Kieselgelplatte wurden mit dem Laufmittel Methanol-Aethanol folgende R_f-Werte erhalten: 0,77 für Komplex A und 0,73 für Komplex B.

Komplex A: Braunrotes Pulver, das bei 350°C noch nicht geschmolzen ist. Der Komplex ist in Methanol, Aethanol, Benzol, Aceton, Dimethylformamid löslich mit braunroter Farbe. In Wasser ist er mit orangeroter Farbe löslich. Die Lösung in Pyridin ist ebenfalls orangerot.

Verhalten gegen Säuren: Der Komplex löst sich in Eisessig mit braunroter Farbe und wird auch in der Hitze nicht aufgespalten. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violett. (Das freie Formazan

löst sich in konzentrierter Schwefelsäure grünstichig blau.) Der Komplex lässt sich durch Verdünnung mit Wasser ausfällen. Er zeigt dann in Aethanol das gleiche Absorptionsspektrum wie vor dem Ausfällen.

λ max.: 385, 480 mμ (in Pyridin)
λ max.: 311, 469 mμ (in Aethanol)

$C_{51}H_{45}ClN_{13}O_4Co$ (998,4)

Ber.: N 16,8 Co 5,9%
Gef.: 16,5 5,7%

Komplex B: Dunkelgrünes Pulver, das bei 350°C noch nicht geschmolzen ist. Der Komplex ist in Methanol, Aethanol, Aceton, Benzol, Dimethylformamid, Wasser, Pyridin löslich mit grüngelber Farbe.

Verhalten gegen Säuren: Die Lösung ist in Eisessig gelbbraun. Der Komplex wird auch in der Hitze von Eisessig nicht aufgespalten. Er ist löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit voiletter Farbe (wie Komplex A) ohne Aufspaltung.

λ max.: 452 mμ (in Pyridin)
λ max.: 310, 439 mμ (in Aethanol)

$C_{51}H_{45}ClN_{13}O_4Co$ (998,4)

Ber.: N 16,8 Co 5,9%
Gef.: 16,5 5,9%

XVIII. 1,5-Di-(p-äthoxyphenyl)-formazan-3-carbonsäure-äthylester

Nach H. von Pechmann und E. Wedekind, Ber. 28, 1688 (1895)
In einem 5 l-Becherglas werden 2 l 24%iger Natronlauge mit Kältemischung auf -5°C gekühlt. Hierzu giesst man unter Rühren 75 g Acetessigester, welcher sich alsbald in Form seines Natriumsalzes abscheidet. Dazu lässt man die aus 50 g p-Pheniti-

din, 375 g Wasser, 100 g konzentrierte Salzsäure und 25,2 g Natriumnitrit (konz. Lösung) bereitete Diazoniumlösung zufliessen, wobei die Temperatur nicht weit über 0°C steigen soll. Das Reaktionsprodukt scheidet sich sofort als feste, rote Masse ab. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit destilliertem Wasser alkalifrei gewaschen und getrocknet. Anschliessend wird viermal aus Aethanol umkristallisiert. Das reine Formazan schmilzt bei 127-128°C. Ausbeute 40 g.

λ max.: 466 mμ (in Aethanol)

XIX. 1,5-Di-(p-äthoxyphenyl)-formazan-3-carbonsäure

Nach H. von Pechmann, E. Wedekind, Ber. 28, 1693 (1895)

Aus dem oben beschriebenen Ester durch 4 min langes Kochen in Aethanol mit 2-n überschüssiger Natronlauge und Ansäuern des Reaktionsgemisches mit verdünnter Salzsäure. Gereinigt wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol. Das reine Formazan schmilzt bei 147-148°C.

λ max.: 467 mμ (in Aethanol)

XX. 1,5-Di-(p-äthoxyphenyl)-3-(o-methoxyphenylazo)-formazan

In 30 ml Wasser und 3 ml Salzsäure werden 1,25 g (0,01 Mol) o-Anisidin zur Lösung gebracht und bei 0-3°C mit 0,7 g Natriumnitrit in 10 ml Wasser diazotiert.

Andererseits werden 3,56 g (0,01 Mol) des Formazans (XIX) in 100 ml 2,5%iger methanolischer Natronlauge gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter starkem, mechanischem Rühren lässt man die Diazoniumlösung langsam zufliessen. Das Kühlbad wird nach 1 Stunde entfernt, dann wird bei Zimmertemperatur noch einige Zeit weitergerührt. Anschliessend lässt man die

Reaktionsmischung 3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Das Methanol wird zur Hälfte abdestilliert, wobei das Reaktionsprodukt als roter, kristalliner Niederschlag ausfällt. Das Formazan wird mit Wasser alkalifrei gewaschen und im Vakuumexikator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Rohprodukt (1,7 g) schmilz bei 70-100°C.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt das reine Formazan bei 119°C. Bronzeglänzende, rote Blättchen oder Nadeln. Es löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit intensiv roter Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbgrün.

λ max.: 378, 453, (Schulter bei ca. 545 mμ)
(in Aethanol)

$C_{24}H_{26}N_6O_3$ (446,5)

Ber.: C 64,56 H 5,87 N 18,82%

Gef.: 64,7C 5,91 18,73%

XXI. 1,5-Di-(p-äthoxyphenyl)-3-(o-carboxyphenylazo)-formazan

1,37 g (0,01 Mol) Anthranilsäure werden in ein Gemisch von 2,5 ml konzentrierte Salzsäure und 4 g kleine Eisstückchen unter stetem Rühren zur Vermeidung von Klumpenbildung eingestreut. Das Chlorhydrat wird mit einer Lösung von 0,7 g Natriumnitrit in 5 ml Wasser diazotiert, wobei die Temperatur zwischen -5 und 0°C bleiben soll. Die Diazoniumlösung ist klar und von schwachgelblicher Farbe.

Andererseits werden 3,56 g (0,01 Mol) der Formazylcarbonsäure (XIX) in 100 ml 2,5%iger methanolischer Natronlauge gelöst. Unter Rühren wird dann bei Zimmertemperatur mit der Diazoniumlösung versetzt.

Die Lösungsfarbe ändert sich dabei von rot nach braunrot. Das Reaktionsgemisch wird noch 10 Stunden lang weitergerührt, anschliessend mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der braune, voluminöse Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt das reine Formazan bei 180-181°C. Hellrote Nadeln. Zur Analyse wurde bei 80°C und 0,001 mm Hg getrocknet. Ausbeute 0,2 g.

Das Formazan löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es gelbgrüne Halochromie.

λ max.: 375, 419 mμ (in Aethanol)

$C_{24}H_{24}N_6O_4$ (460,5)

Ber.: C 62,6 H 5,2 N 18,2%

Gef.: 62,9 5,2 17,9%

XXII. 1,5-Di-(o-carboxyphenyl)-3-cyan-formazan

Nach V. Biro, Diss. Zürich (1945)

25 g Anthranilsäure werden unter starkem Turbinieren in eine Mischung von 35 ml konzentrierte Salzsäure und 70 g Eis eingestreut. Das Chlorhydrat wird mit 14 g in möglichst wenig Wasser gelöstem Natriumnitrit diazotiert, wobei durch gute Kühlung dafür gesorgt sein soll, dass die Temperatur nicht über -4°C steigt. In 500 ml 10%iger kalter Natronlauge werden 7,65 g Cyanessigsäure gelöst. In diese Lösung lässt man die Diazoniumlösung bei -5 bis 0°C zufliessen. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort rot. Es wird noch weitere 4 Stunden bei der selben Temperatur weitergerührt und filtriert. Das Filtrat wird mit Eisessig angesäuert, wobei ein dicker, roter Niederschlag entsteht, der abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen wird. Nach mehrmaliger Umkristal-

lisation aus Aethanol erhält man die Formazylverbindung in dunkeln, braunroten Kristallen von Schmelzpunkt 228°C (Lit. 225°C). Die Ausbeute beträgt 30,5 g.

XIII. 1,5-Di-(o-carboxyphenyl)-3-carbonsäure-formazan

6,74 g (0,02 Mol) des Cyanformazans (XXII) werden in 50 ml 10%igem wässrigem Kaliumhydroxyd gelöst und 90 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Ammoniak entweicht. Nach Abkühlen wird die Formazylcarbonsäure durch 150 ml 1-n Salzsäure ausgefällt. Der ausgefallene, dunkelrote, voluminöse Niederschlag wird abfiltriert und solange mit heissem Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos durchläuft. Getrocknet wird in Vakuumexikator über Phosphorpentoxyd.

Die ungereinigte Formazylcarbonsäure (6,5 g) schmilzt zwischen 180-185°C. Sie wird gereinigt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aethanol. Die reine Formazylcarbonsäure schmilzt bei 187-188°C.

Schön ausgebildete rote, kristalline Nadeln. Sie sind gut löslich in Methanol, Aethanol, Pyridin mit orangeroter Farbe, mässig löslich in Aceton, Benzol, Aether, Eisessig. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht blauviolette Halochromie. Das Formazan ist gut löslich in wässrigem Alkali mit intensiv roter Farbe.

λ max.: 441 mμ (in Aethanol)

$C_{16}H_{12}N_4O_6$ (356,2)

Ber.: C 54,0 H 3,4 N 15,7%

Gef.: 53,7 3,5 15,7%

Literaturverzeichnis

(1) H. von Pechmann, Ber. 27, 320 (1894)

(2) E. Bamberger, Ber. 25, 3539 (1892)

(3) Beilstein (4. Auflage), H 16, 4

(4) J.N. Ashley, B.M. Davis, A.W. Nineham, R. Slack, J. chem. Soc. (London) 1953, 3881

(5) H. von Pechmann, Ber. 25, 3185 (1892)
E. Bamberger, Ber. 25, 3203, 3204 (1892)

(6) R. Kuhn, D. Jerchel, Ber. 74, 941 (1941)

(7) R. Kuhn, D. Jerchel, Ber. 74, 949 (1941)

(8) R. Wizinger, J. prakt.Chem.(2), 157, 129

(9) V. Bîro, Dissertation Zürich (1945)

(10) R. Wizinger, Z. Naturforscher, 9B, 729

(11) H. Fischer, W. Weyl, Wiss.Veröff. Siemens-Werke, 14 II, 41

(12) B. Hirsch, Ann.Chem., 637, 167-172 (1960) und
Ann.Chem., 637, 173-188 (1960)

(13) B. Hirsch, Ang.Chemie, 73, 30 (1961) und
Ann.Chem., 682, 99-112, (1965)

(14) L.Hunter, C.B.Roberts, J. chem.Soc. (London) 1941, 820

(15) L.Hunter, C.B.Roberts, J. chem.Soc. (London) 1941, 823

(16) H.J. Zen Ruffinen, Dissertation Basel (1960)

(17) B. Hirsch, Ann.Chem., 637, 189 (1960)

(18) F. Grün, W. Freiesleben, Helv.Chem.A, Vol.XLI, Fasc.2 (1958)

(19) M. Kishita et al., Naturw. 44, 372, 612 (1957)

(20) F. Beffa, P. Lienhard, E. Steiner, G. Schetty, Helv.Chem.A 46, 1369 (1963)

(21) G. Schetty, Helv.Chem.A 45, 1473 (1962)

(22) G. Schetty, Helv.Chem.A 45, 1095 (1962)

(23) E. Wedekind, L. Stauwe, Ber. 31, 1746 (1898)

(24) D. Jerchel, W. Mohler, Ber. 77, 591 (1944)

(25) S. Fallab, H. Erlenmeyer, Helv.Chem.A 42, 1152 (1959)

(26) K. Trefzer, S. Fallab, Chimia 16, 131 (1962)

(27) K. Trefzer, S. Fallab, Helv.Chem.A 48, 945 (1965)

(28) E. Bamberger, E.W. Wheelwright, J. prakt.Chem. (2) 65, 138 (1902)

(29) L.E. Orgel, J. chem.Soc. 1958, 4186

(30) C.J. Hawkins, O.D. Perkin, J. chem.Soc. 1962, 351

(31) H.V. Pechmann, P. Runge, Ber. 27, 2920 (1894)

(32) G. Zemplen, L. Meister, Acta Chem. Acad. Sci. Hung. 2, 9 (1952)

(33) M.I. Ermakowa, I. Ya. Postowsky, J. für allg. Chem. UdSSR 34, 2855-9 (1964 III)

(34) R. Wizinger, Zeitschr. für Naturforschung, 96, Heft 11 (1954)

Curriculum vitae

Am 18. April 1936 wurde ich, Jozsef Borko, als Sohn des Försters Stephan Borko und der Margit geb. Kiss, in MOHORA (Ungarn) geboren. Ich bin ungarischer Staatsangehöriger. Meine Eltern leben in Mohora (Ungarn). Nach 4 Jahren Primarschule besuchte ich das Methematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium in Balassagyormat und das Forstwirtschaftstechnikum in Sopron, an welchem ich nach 8 Jahren im Sommer 1954 mit dem Abitur abschloss. Im Herbst 1956 bin ich in die Schweiz geflüchtet. Vom Wintersemester 1956/57 bis zum Sommersemester 1957 habe ich an der Universität Basel Botanik studiert. Im Wintersemester 1959/60 immatrikulierte ich mich wieder an der Universität Basel und begann mit dem Chemiestudium. Als Nebenfächer wählte ich Astronomie, physikalische Chemie, Pharmakologie. Währemd meines Studiums habe ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Dozenten besucht: Prof. H. Erlenmeyer, Prof. S. Fallab, Prof. R. Wizinger, Prof. C. Grob, Prof. M. Brenner, Prof. H. Dahn, Prof. W. Jenny, Prof. T. Reichstein, Prof. P. Huber, Prof. W. Kuhn †, Prof. M. Thürkauf, Prof. K. Bucher und Prof. W. Becker.

Die vorliegende Dissertation entstand in den Jahren 1964-1967 unter der Leitung von Herrn Prof. R. Wizinger am Institut für Farbenchemie in Basel.